

**Elektrochemische Untersuchungen von  
reaktiven Substanzen in Ionischen  
Flüssigkeiten:  
Eine Studie über Aminoorganosilane  
und Niob**

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades der  
Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von  
**Niklas Behrens**  
aus Moers

genehmigt von der Fakultät für Mathematik/Informatik und  
Maschinenbau der Technischen Universität Clausthal,

Tag der mündlichen Prüfung  
11.12.2019

Dekan

Prof. Dr.-Ing. Volker Wesling

Vorsitzender der Prüfungskommission

Prof. Dr. rer. nat. Alfred Weber

Betreuer

Prof. Dr. rer. nat. Frank Endres

Gutachter

Prof. Dr. rer. nat. Frank Endres

apl. Prof. Dr.-Ing. Ulrich Kunz

Für meine Familie

Success isn't always about greatness. It's about consistency. Consistent hard work leads to success. Greatness will come.

**(Dwayne Johnson)**





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Technik/Forschung .....</b>	<b>3</b>
2.1	<i>Ionische Flüssigkeiten .....</i>	<i>3</i>
2.2	<i>Silizium und Silane .....</i>	<i>4</i>
2.3	<i>Niob.....</i>	<i>5</i>
<b>3</b>	<b>Methoden und Material .....</b>	<b>8</b>
3.1	<i>Zyklische Voltammetrie .....</i>	<i>8</i>
3.2	<i>Elektronenmikroskopie .....</i>	<i>9</i>
3.3	<i>Röntgenbeugung.....</i>	<i>12</i>
3.4	<i>Röntgenphotoelektronenspektroskopie .....</i>	<i>13</i>
3.5	<i>Rasterkraftmikroskopie.....</i>	<i>14</i>
3.6	<i>Infrarot- und Raman-Spektroskopie.....</i>	<i>15</i>
3.7	<i>Versuchsaufbau .....</i>	<i>17</i>
3.8	<i>Eingesetzte Materialien und Chemikalien .....</i>	<i>19</i>
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>23</b>
4.1	<i>Aminoorganosilane in Ionischen Flüssigkeiten .....</i>	<i>23</i>
4.1.1	<i>Zyklovoltammetrische Studien zu Aminoorganosilanen .....</i>	<i>23</i>
4.1.2	<i>Rasterelektronenmikroskopische Studien zu Aminoorganosilanen .....</i>	<i>28</i>
4.1.3	<i>Röntgenphotoelektronenspektroskopische Studien zu Aminoorganosilanen .....</i>	<i>46</i>
4.1.4	<i>Rasterkraftmikroskopische Studien zu Aminoorganosilanen.....</i>	<i>51</i>
4.1.5	<i>Zusammenfassung der Versuche zu Aminoorganosilanen .....</i>	<i>56</i>
4.2	<i>Versuche zur Niobabscheidung aus Ionischen Flüssigkeiten.....</i>	<i>58</i>
4.2.1	<i>Zyklovoltammetrische Studien zur Niobabscheidung.....</i>	<i>58</i>
4.2.2	<i>Rasterelektronenmikroskopische Studien zur Niobabscheidung.....</i>	<i>63</i>
4.2.3	<i>Röntgendiffraktometrische Studien zur Niobabscheidung.....</i>	<i>77</i>

4.2.4	Röntgenphotoelektronenspektroskopische Studien zur Niobabscheidung .....	81
4.2.5	Rasterkraftmikroskopische Studien zur Niobabscheidung .....	85
4.2.6	Ramanspektroskopische Studien zur Niobabscheidung .....	90
4.2.7	Zusammenfassung der Versuche zu Niob .....	95
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>96</b>
<b>6</b>	<b>Ausblick .....</b>	<b>97</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>98</b>
<b>8</b>	<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>110</b>
<b>9</b>	<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>114</b>
<b>10</b>	<b>Symbol- und Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>116</b>
<b>I.</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>121</b>
<b>II.</b>	<b>Danksagung .....</b>	<b>126</b>

# 1 Einleitung

Die Elektrochemie, als Verknüpfung von elektrischen Vorgängen und chemischen Reaktionen, spielt in der heutigen Gesellschaft, in der ein Bedarf an Energie immer weiter ansteigt, eine entscheidende Rolle. In jeder Form von mobilen, elektrischen Geräten, wie z.B. Smartphones oder mobilen Computern, werden Batterien und Akkumulatoren (Akkus) eingesetzt, wobei der Lithiumionenakkumulator vermutlich den prominentesten Vertreter dieser Gruppe darstellt [1]. Neben ihrer Bedeutung für die Erzeugung und Speicherung von Strom, spielt die Elektrochemie auch in der chemischen Industrie eine große Rolle. So wird z.B. die Gewinnung vieler essenzieller Metalle, bzw. deren Aufreinigung (Kupfer, Aluminium) über Elektrolyseverfahren realisiert. Eine Elektrolyse ist das Steuern einer chemischen Reaktion über die Zufuhr elektrischer Energie. So zählt auch das Laden eines Akkus zu den Elektrolyseverfahren. Außer in der Metallindustrie zählen Elektrolysen bspw. in der Chloralkali-Elektrolyse, zur Gewinnung von Chlor, Wasserstoff und Natronlauge aus Natriumchlorid („Kochsalz“) und Wasser, zu den grundlegenden Verfahren.

Entscheidend für die Anwendung solcher Prozesse ist das Verständnis über die ablaufenden Reaktionen, bzw. deren Reaktionsmechanismen. Einer der wichtigsten Bestandteile in einer elektrochemischen Anwendung stellt neben den Elektroden, welche aus verschiedensten Materialien bestehen können, der Elektrolyt dar. Der Elektrolyt muss, neben dem Transport von Ionen, eine hinreichend große thermische und elektrochemische Stabilität gewährleisten. Wässrige Systeme verfügen nur über eine sehr begrenzte thermische, wie elektrochemische Stabilität und sind daher für eine Vielzahl von Anwendungen nicht geeignet. Ionische Flüssigkeiten hingegen verfügen für elektrochemische Anwendungen über vorteilhafte Eigenschaften, welche in Kap. 2.1 näher beschrieben sind. Trotz der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten der Elektrochemie, die heute genutzt werden können, sind viele elektrochemische Prozesse bisher weder bekannt noch genauer untersucht.

In der vorliegenden Arbeit soll sich daher näher mit einigen dieser Prozesse beschäftigt werden. Verschiedenste Anwendungsgebiete liefern dabei die Elemente Silizium (Si) und Niob (Nb), welche in den Kapiteln 2.2 und 2.3 näher beschrieben werden. Silizium, welches sich durch seine hohe Verfügbarkeit auszeichnet, wird als Halbleiter in verschiedenen technischen Anwendungen, wie Computerchips oder Solarzellen eingesetzt. Niob als Refraktärmetall weist einen hohen Schmelzpunkt auf und findet in verschiedenen Legierungen Verwendung, die bei extremen Bedingungen (Kernreaktoren oder Luft- und Raumfahrt) eingesetzt werden müssen.

Eine elektrochemische Darstellung oder Abscheidung von Si und Nb aus ionischen Flüssigkeiten stellt verschiedene Herausforderungen dar, welche in dieser Arbeit aufgezeigt,

untersucht und nach Möglichkeit geklärt werden sollen. Es soll ein Einfluss der Ionischen Flüssigkeit, sowie des gewählten Potentials, bzw. der Stromdichte sowie der Temperatur auf den Abscheidungsprozess behandelt und zusätzlich die erhaltenen Schichten und Strukturen über verschiedene Analysemethoden (s. Kap. 3) charakterisiert werden. Dabei werden die Rasterelektronenmikroskopie, Röntgendiffraktometrie und die Röntgenphotoelektronenspektroskopie zur Aufklärung von Struktur und Zusammensetzung eingesetzt. Untersuchungen über die verschiedenen Elektrolyte werden mittels zyklischer Voltammetrie, Rasterkraftmikroskopie und Raman-Spektroskopie durchgeführt.

## 2 Stand der Technik/Forschung

### 2.1 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (engl. *ionic liquids*, ILs) sind als organisches Ionensystem charakterisiert, welches ausschließlich aus Anionen und Kationen besteht [2]. Diese Stoffklasse wurde 1914 von Paul Walden beschrieben [3]. Ihr Schmelzpunkt wird *per definitionem* auf unter 100 °C festgelegt. Häufig werden ILs mit einem organischen Kation (basierend auf einem Pyrrolidinium- ([Py]), Piperidinium- ([Pip]) oder Imidazoliumkation ([Im])) und einem anorganischen Anion (z.B. Bis(trifluormethylsulfonyl)imid (TFSI), Bis(fluorsulfonyl)imid (FSI) oder Trifluormethansulfonat (TfO)) verwendet [4]. Sie verfügen i.d.R. über eine hinreichend große thermische Stabilität von einigen hundert Grad Celsius [5, 6] sowie chemische und elektrochemische Stabilität. Über die Wahl von Anion und Kation können die physikalischen Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeit beeinflusst werden, weshalb sie auch als „*Designer Solvents*“ bezeichnet werden [7]. Auf diese Weise können der Schmelzpunkt [8], die Dichte, die Viskosität [9], sowie das elektrochemische Fenster [10] variiert werden. Unter bestimmten Voraussetzungen kann so ein elektrochemisches Fenster von bis zu 6 V erreicht werden [11]. Wässrige Elektrolyte sind durch die Zersetzung in Wasserstoff und Sauerstoff begrenzt, woraufhin ihr elektrochemisches Fenster lediglich 1,23 V beträgt. Zusätzlich können durch eine geschickte Wahl des Ionenpaares sogenannte „*room temperature ionic liquids*“ (RTILs) hergestellt werden, die bei Raumtemperatur flüssig vorliegen [12]. Diese Stabilität macht sie für elektrochemische Anwendungen attraktiv. So können sie in der Darstellung von Metallen und Halbleitern eingesetzt werden, welche, aufgrund ihres Redoxpotentials in wässrigen Medien nicht oder nur schwer zugänglich sind [8, 13-17]. Ionische Flüssigkeiten verfügen meistens über einen kaum messbaren Dampfdruck ( $10^{-11}$  bis  $10^{-10}$  mbar [5]), wodurch sie für eine Anwendung im Ultrahochvakuum (UHV) attraktiv sind [18]. Zusätzlich wird so eine destillative Trennung von Wasser ermöglicht, was in einigen Synthesen eingesetzt wird [19]. Durch ihre schwere Entflammbarkeit weisen ILs in einigen Anwendungen einen sicherheitstechnischen Vorteil gegenüber häufig brennbaren organischen Lösungsmitteln auf (Aceton, Acetonitril). Aufgrund ihrer Struktur sind Ionische Flüssigkeiten elektrisch leitfähig, jedoch häufig weniger als organische Lösungsmittel unter Leitsalzzugabe, sowie konzentrierten wässrigen Lösungen, da ihre Viskosität deutlich höher ist (häufig im Bereich einiger zehn bis hundert mPa·s) [5, 6]. Der Zusammenhang von Leitfähigkeit und Viskosität wird aus der Einstein-Smoluchowski-Beziehung hergeleitet. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt eine Verminderung der Viskosität und damit einen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit [20-23]. Neben ihrer Anwendung in elektrochemischen Bereichen, wie bspw. in

der Batterieforschung [24-26], der Darstellung von Metallen und Halbleitern [8, 13-17] sowie Superkondensatoren [27], finden ionische Flüssigkeiten auch Anwendung in der Pharmazie [28]. Zusätzlich werden sie, aufgrund ihrer Eigenschaft stabile Grenzflächen zu bilden, worin sie sich vom klassischen Doppelschichtmodell wässriger Lösungen unterscheiden, als Schmiermittel eingesetzt [29].

## 2.2 Silizium und Silane

Silizium ist, mit einem Anteil von 26,3 % im zugänglichen Teil der Erdkruste, das zweithäufigste Element der Erde nach Sauerstoff und damit ebenso häufig, wie alle übrigen Elemente zusammen [30]. Es gehört zusammen mit Kohlenstoff zur 4. Hauptgruppe und wird auch als „Träger des anorganischen Lebens“ bezeichnet [30]. Silizium zählt neben Germanium zu den elementaren Halbleitern und wird nahezu ausschließlich in der Halbleiterindustrie eingesetzt [31]. Verbindungshalbleiter wie z.B. GaN, GaAs, GaP, InP oder CdSe werden seltener in der Mikroelektronik, aber häufig in optoelektronischen Anwendungen genutzt [31]. Die elektrische Leitfähigkeit von Halbleitern (zwischen  $10^{-4}$  und  $1 \text{ S/m}$ ) liegt zwischen der von Isolatoren ( $10^{-8}$  bis  $10^{-16} \text{ S/m}$ ) und der von Leitern (Metalle, bis zu  $10^8 \text{ S/m}$ ) [32], wobei die Bandlücke zwischen dem höchst besetzten Band (Valenzband) und dem nächsthöheren Band (Leitungsband) etwa im Bereich von 0,1 bis 4 eV liegt [30]. Silizium verfügt über eine hohe Sauerstoffaffinität und kommt daher stets in gebundener Form vor. Dabei kann es als Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) oder in Form verschiedener Silikate (Magnesium-, Calcium-, Eisen- oder Aluminiumsilikat) auftreten [30]. Die weltweite Gesamtproduktion von Silizium (hauptsächlich in Form von Ferrosilizium oder metallischem Silizium) betrug im Jahr 2017 etwa 7,4 Mio. t [33]. Reines, kristallines Silizium (auch  $\alpha\text{-Si}$  genannt) besitzt eine dunkelgraue, glänzende, harte und spröde Gestalt, mit einem Schmelzpunkt von  $1414^\circ\text{C}$ , einem Siedepunkt von  $2477^\circ\text{C}$  und einer Dichte von  $2,328 \text{ g/cm}^3$  [30].

Silane sind gesättigte zyklische oder azyklische Verbindungen, in denen Silizium vierbindig an Wasserstoff oder organische Reste gebunden ist [30]. Aminosilane verfügen über eine bis vier Si-N-Bindungen, in denen Stickstoff an Wasserstoff gebunden ist. Bei Aminoorganosilanen ist der Stickstoff am Si an organische Reste gebunden [34]. Silizium wird als Element für Halbleiterbauelemente eingesetzt, dazu zählen Mikroprozessoren und Speicherchips, welche in Smartphones und Computern verbaut sind [19, 31, 35, 36]. Die hohe Verfügbarkeit, sowie die Oxidation zu  $\text{SiO}_2$ , welches einen mechanisch und elektrisch stabilen Isolator darstellt, machen es für industrielle Anwendungen besonders attraktiv [31, 37]. Zusätzlich verfügt  $\text{SiO}_2$  (als Quarz) über dielektrische und piezoelektrische Eigenschaften [30, 31]. Silizium ist des

Weiteren in Solarzellen [38-40] zu finden und wird als Elektrodenmaterial für Lithiumionenbatterien untersucht [26, 41, 42]. Aminoorganosilane werden in der Chemie häufig als Präkursoren für Si-N-Verbindungen eingesetzt [43, 44]. Allgemein werden Organosilane auch zur Synthese von Siliziumpolymeren genutzt [45, 46].

In der Natur kommt Silizium nicht in seiner elementaren Form vor, daher muss es über verschiedene Prozesse gewonnen werden, wobei diese von der gewünschten Reinheit und dem Anwendungsgebiet bestimmt sind. Man unterscheidet metallurgisches Silizium (Reinheit: 98-99 %), welches i.d.R. aus  $\text{SiO}_2$  und Kohlenstoff im Lichtbogenreduktionsofen, bei einer Temperatur von etwa 1650-2000 °C gewonnen wird [30, 31], von polykristallinem Silizium (auch Solarsilizium), welches eine Reinheit von 99,99 % besitzt und z.B. mit plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung (engl. *plasma-enhanced chemical vapor deposition*, PECVD) hergestellt werden kann [47]. Mit Verunreinigungen von weniger als einem ppb wird monokristallines Si (Halbleitersilizium) über das Zonenschmelzverfahren produziert [48]. Weitere Methoden zur Darstellung von Si stellen die Molekularstrahlepitaxie (engl. *molecular beam epitaxy*, MBE) [49], chemische Gasphasenabscheidung (engl. *chemical vapor deposition*, CVD) [50] oder die Atomlagenabscheidung (engl. *atomic layer deposition*, ALD) [51] dar. Elektrochemisch kann Silizium sowohl aus Salzschnmelzen [52, 53] als auch aus ionischen Flüssigkeiten gewonnen werden, wobei hauptsächlich Siliziumhalogenide als Ausgangsmaterial genutzt werden [13, 16, 54-56]. Zusätzlich ist eine elektrochemische Darstellung über gepulste Elektrolyse aus organischen Lösungsmitteln (Propylencarbonat oder N,N-Dimethylformamid) unter der Verwendung von Siliziumtetrachlorid oder Trichlorsilan möglich [57]. Auch eine Synthese in Acetonitril und Dichlormethan [58], sowie Essigsäure [59] ist bekannt. Fluoreszierende Siliziumnanopartikel können bei atmosphärischem Druck in wässrigen Lösungen unter Mikrowellenstrahlung hergestellt werden [60]. Aminosilane werden hauptsächlich über die Reaktion von Chlorsilanen und verschiedenen Aminen synthetisiert [61-63].

## 2.3 Niob

Niob, welches mit einem Anteil von 18 ppm an der Erdkruste zu den seltenen Elementen zählt, gehört zusammen mit u.a. Titan, Vanadium und Tantal zu den Refraktärmetallen [64]. In der Natur ist es hauptsächlich als EisenNiobat  $(\text{Fe,Mn})(\text{NbO}_3)_2$  zu finden, wobei die größten Förderländer Brasilien (89 %) und Kanada (10 %) sind [30, 33, 65]. Die Abbaumenge an Nioberzen betrug im Jahr 2017 etwa 60.000 t, gleichzeitig werden die Reserven auf mehr als 4,3 Mio. t geschätzt [33]. Aufgrund der Lanthanoidenkontraktion sind sich die Ionenradien von

Niob und Tantal ähnlich, weshalb sie fast immer zusammen auftreten [64]. Niob ist metallisch, hellgrau glänzend und verfügt als Refraktärmetall über einen sehr hohen Schmelzpunkt von 2468 °C, bei einem Siedepunkt von 4758 °C und einer Dichte in kubisch-raumzentrierter Form von 8,581 g/cm<sup>3</sup> [30]. Niob wird häufig als Legierungsbestandteil eingesetzt, wobei es in Stählen z.B. für den Automobilbau [66], Rohrleitungen [67] oder Windkraftanlagen [68] genutzt wird. Mit Kupfer oder Titan kann es in Supraleitern [69, 70] und mit Zirkonium in Umhüllungen für Kernbrennstäbe [71, 72] eingesetzt werden. Zusätzlich ist eine Verwendung von Niob als Bestandteil in Heizwiderständen möglich [73]. In Ormosils (organisch modifizierten Kieselsäuren) ist eine Verwendung von Niob als thermisch stabile Beschichtung für Aluminium in der Luft- und Raumfahrt möglich [74]. Nb-Ti-Legierungen können in medizinischen Anwendungen, als orthopädische Implantate, eingesetzt werden [75, 76]. Auch als Ersatz von Edelmetallen für plasmonische Anwendungen wird Niob in Betracht gezogen [77].

Es sind verschiedene chemische und elektrochemische Darstellungsmethoden für Niob bekannt. Industriell wird häufig eine chemische Darstellung aus den Erzen angewendet. Die abgebauten Erze, welche Niob zusammen mit Tantal enthalten, werden zunächst mit einer Mischung aus konzentrierter Schwefel- und Flusssäure bei einer Temperatur von 50 bis 80 °C aufgeschlossen, wodurch sich wasserlösliche Komplexe ( $[\text{NbF}_7]^{2-}$  und  $[\text{TaF}_7]^{2-}$ ) bilden. Anschließend findet eine Trennung von Niob und Tantal, z.B. durch fraktionierte Kristallisation oder Extraktion in organischen Lösungsmitteln, statt. Zur Trennung von Nb und Ta wird KF hinzugegeben, woraufhin sich Dikaliumsalze ( $\text{K}_2\text{NbF}_7$  und  $\text{K}_2\text{TaF}_7$ ) bilden. Das Kaliumheptafluortantalat ist in Wasser schwer löslich und fällt aus, Kaliumheptafluornioibat bleibt in der wässrigen Phase zurück. Das  $\text{K}_2\text{NbF}_7$  wird im nächsten Schritt mit Sauerstoff im alkalischen Milieu zu  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und dann mit Kohle zu NbC umgesetzt. Niobcarbid reagiert bei hohen Temperaturen mit Nb(V)-oxid zu metallischem Niob. Alternativ kann  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mit Aluminium zu metallischem Niob umgesetzt werden. Die Herstellung über Aluminium entspricht der herkömmlichen Vorgehensweise von Niob für die Stahlproduktion, wo durch Zusatz von Eisenoxid Ferroniob mit einem Nb-Gehalt von bis zu 60 % hergestellt werden kann [64]. Statt der Verwendung von Kaliumfluorid kann die Extraktion auch über Methylisobutylketon erfolgen [64]. Als dritte, chemische Darstellungsweise kann das Chlorid ( $\text{NbCl}_5$ ), welches direkt aus den Erzen gewonnen werden kann, destilliert werden [64]. Elektrochemisch ist die Darstellung von Niob aus wässrigen Systemen nicht möglich, da das Reduktionspotential (-1,1 V vs. NHE) unter dem der Wasserstoffentwicklung liegt. Zudem ist die Bildung von oxidierten Kationen bekannt [78]. Organische Lösungsmittel können über ein breites elektrochemisches Fenster verfügen, jedoch ist ihre Leitfähigkeit auch unter Leitsalzzugabe häufig nicht höher als in Wasser [78]. Lediglich die Herstellung dünner  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Schichten in Aceton ist beschrieben worden [79]. Die elektrochemische Darstellung von Niob



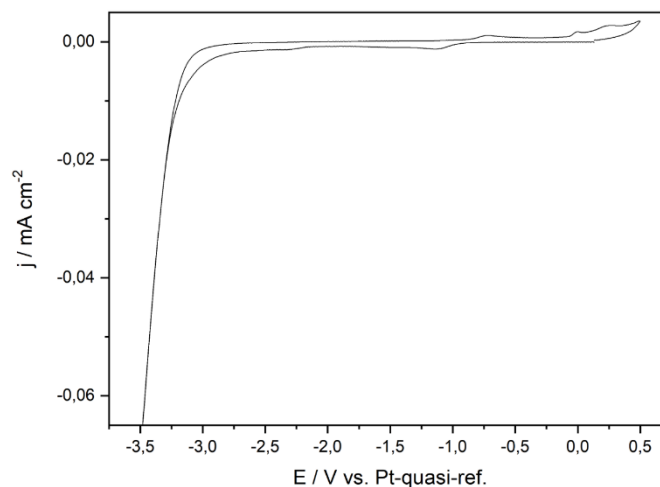
und anderen Refraktärmetallen aus Salzschnelzen ist in den 1960er Jahren von Mellors und Senderoff untersucht worden [80, 81]. Dabei wurden Alkalifluoridschnelzen (KF-LiF-NaF) mit  $K_2NbF_7$  bei Temperaturen zwischen 700 und 825 °C eingesetzt und mit einem Anteil von 10 Gew.-%  $NbF_5$  versetzt [80]. Niob konnte dabei auf verschiedenen Substraten (Stahl, Graphit, Kupfer) abgeschieden werden. Der genaue Mechanismus wurde in darauffolgenden Arbeiten untersucht [81]. Später wurden auch andere Salzschnelzen auf Alkalichlorid-Basis und unter der Verwendung von  $NbCl_5$  bei Temperaturen zwischen 380 und 870 °C eingesetzt [82, 83]. Mit der Darstellung von Niob aus gesättigten NaCl- $AlCl_3$ -Schnelzen bei 178 °C beschäftigten sich Sienerth *et. al* unter der Verwendung verschiedener Analysemethoden, wobei jedoch kein metallisches Niob nachgewiesen werden konnte [84]. Die gepulste Abscheidung von Niob auf Nickelsubstraten bei 780 °C konnte von Chamelot *et. al* gezeigt werden, jedoch ist diese Methode, aufgrund der geringen Abscheideraten, nicht für industrielle Zwecke geeignet [85]. Für die elektrochemische Darstellung von Refraktärmetallen werden verschiedene Anforderungen an die zu verwendenden Elektrolyte gestellt. So sind u.a. ein niedriger Dampfdruck, ein möglichst geringer Schmelzpunkt, eine hohe elektrische Leitfähigkeit und ein breites elektrochemisches Fenster vorteilhaft [78]. Diese Eigenschaften entsprechen denen, der Ionischen Flüssigkeiten (s. Kap. 2.1), weshalb eine Darstellung von Niob in ihnen untersucht wurde. Dabei wurde bisher ausschließlich 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluormethylsulfonyl)imid ( $[Py_{1,4}]TFSI$ ) verwendet [86-88]. Jedoch wird die Verwendung von Lithiumfluorid als Additiv notwendig, um elementare, deckende Schichten zu erhalten, was bei der elektrochemischen Darstellung von Tantal aus ionischen Flüssigkeiten beschrieben wurde [89]. Zusätzlich können LiF und NaF als Additive verwendet werden, um Niob-Nanodrähte elektrochemisch über Template aus Ionischen Flüssigkeiten herzustellen [90].

## 3 Methoden und Material

### 3.1 Zyklische Voltammetrie

Die zyklische Voltammetrie (engl. *cyclic voltammetry*, CV) ist ein Analyseverfahren, welches in der Elektrochemie eingesetzt wird, um Informationen über Elektrodenprozesse (Reversibilität, Elektronentransfer) und Elektrolytverhalten (Stabilität) zu erhalten [91]. Sie wird aufgrund ihres zeitlichen Verlaufes auch als „Dreiecksspannungsmethode“ bezeichnet [92], bei der eine Drei-Elektrodenanordnung, bestehend aus Arbeitselektrode (AE), Gegenelektrode (GE) und Referenzelektrode (RE) verwendet wird. An der Arbeitselektrode finden dabei die zu untersuchenden Reaktionen statt. Die Gegenelektrode dient dabei zur Messung des auftretenden Stromflusses zwischen AE und GE, welcher notwendig ist, um das Elektrodenpotential (Sollpotential) zwischen AE und RE aufrecht zu erhalten. Die Referenzelektrode sollte dabei so gewählt werden, dass sie selbst nicht polarisierbar und damit stromlos ist. Grundsätzlich werden dabei Elektroden 2. Art eingesetzt. In wässrigen Medien werden häufig die Normalwasserstoffelektrode (engl. *normal hydrogen electrode*, NHE) oder die Kalomelektrode eingesetzt [93]. Für eine Verwendung in ionischen Flüssigkeiten sind diese Elektroden jedoch nicht geeignet, da eine Verunreinigung des Elektrolyten durch enthaltendes Wasser auftreten kann, was eine Veränderung des elektrochemischen Systems bewirken könnte, die wiederum zu einer Messabweichung führen könnte [5]. In ILs hat sich die Verwendung von Platin als verlässliche Quasireferenzelektrode (quasi-ref. oder QRE) erwiesen [5]. Eine QRE ist sehr schwach polarisierbar, sodass geringe Abweichungen (wenige mV) auftreten können, jedoch ist ihre Stabilität hinreichend groß, um eine ausreichend gute Reproduzierbarkeit zu gewährleisten. Neben ihrer geringen Potentialabweichung besteht ihr Vorteil in einer guten Handhabbarkeit ohne die Gefahr einer Verschmutzung des Elektrolyten [5], sowie einer hohen Stabilität gegenüber elektrochemischer Zersetzung. Mit der zyklischen Voltammetrie können u.a. Elektronentransfermechanismen und Diffusionskoeffizienten bestimmt werden [93]. Es wird ein Startpotential vorgegeben und mit einer definierten Potentialvorschubgeschwindigkeit (auch Scanrate, in  $\text{mV s}^{-1}$ ) bis zu einer gewählten Potentialgrenze (Umkehrpotential) variiert. Von dort wird das Potential bis zu einem weiteren Umkehrpotential geändert, bevor es wieder das Ausgangspotential erreicht. Die Umkehrpotentiale sind dabei durch die Stabilität der verwendeten Elektrodenmaterialien oder des Elektrolyten begrenzt [94]. Die so erhaltene Strom(dichte)-Potentialkurve wird Zykelvoltammogramm genannt (Abb. 3.1.1). Für eine bessere Vergleichbarkeit wird i.d.R. die Stromdichte statt des Stromes aufgetragen. Als

Startpotential wird häufig das Ruhepotential (engl. *open circuit potential*, OCP) verwendet. Es stellt jenes Potential dar, welches ohne äußeren Stromfluss auftritt.



**Abb. 3.1.1: Zyklovoltammogramm von 1-Butyl-1-methylpiperidinium bis(trifluormethylsulfonyl)imid ([Pip<sub>1,4</sub>]TFSI) auf Gold.**

Tritt eine elektrochemische Reaktion ein, so ist ein betragsmäßiger Anstieg der Stromdichte zu verzeichnen. An ihrem Maximum findet eine sofortige Umsetzung der elektrochemisch aktiven Spezies statt, was eine Konzentrationsverarmung an der Elektrode zur Folge hat, zusätzlich verbreitert sich die Diffusionsschicht der Elektrode. Durch diese beiden Prozesse fällt die Stromdichte wieder ab und es entsteht eine Stromspitze, auch Peak genannt [92]. Nach einer Konvention werden positive Ströme als anodisch und negative Ströme als kathodisch bezeichnet [91]. Gerade in geschmolzenen Salzen oder Ionischen Flüssigkeiten können Zyklovoltammogramme hinreichend kompliziert sein, sodass häufig nur eine semi-quantitative Auswertung möglich ist.

### 3.2 Elektronenmikroskopie

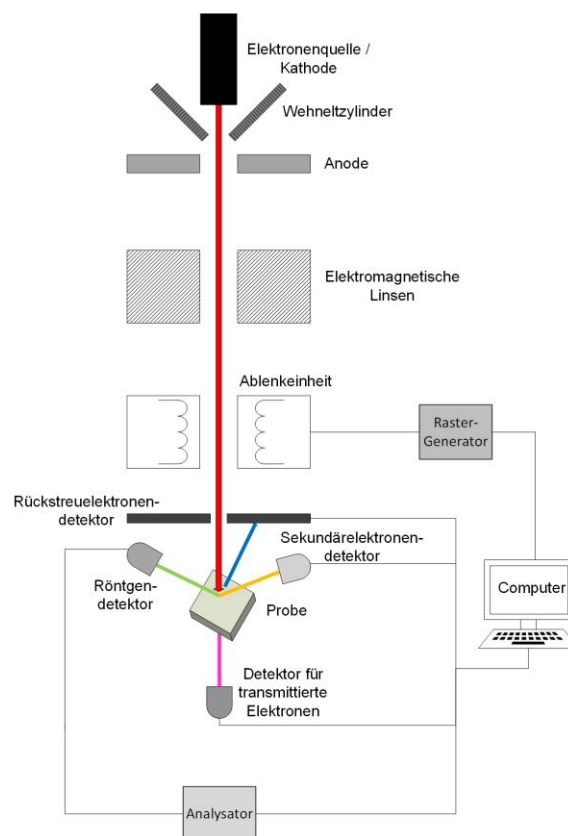
Die Rasterelektronenmikroskopie (REM, engl. *scanning electron microscopy*, SEM) wird in der Oberflächenanalytik eingesetzt, um Informationen über die Beschaffenheiten fester Proben zu erhalten. Ein Elektronenstrahl (Primärelektronenstrahl, PE) wird z.B. an der „Glühkathode“, erzeugt, welche aufgrund der Materialanforderung (hohe Temperatur und geringer Dampfdruck) u.a. aus Wolfram besteht [95], wobei heute, aufgrund der besseren Auflösung, Feldemission (z.B. Schottky-Feldemissionskathode) eingesetzt wird [95]. Die Feldstärke bewirkt die Bildung einer Elektronenwolke, welche mit Hilfe des Wehneltzylinders gebündelt und durch eine angelegte Spannung (10 - 40 kV) beschleunigt wird [95], bevor eine

Fokussierung über elektromagnetische Linsen erfolgt. Der so gebündelte Elektronenstrahl besitzt i.d.R. einen Durchmesser im einstelligen Nanometerbereich [95]. Über einen Ablenkgenerator wird der Primärelektronenstrahl zeilenförmig über die Probe bewegt, was als „Rastern“ bezeichnet wird. Eine Grundvoraussetzung ist die elektrische Leitfähigkeit der zu untersuchenden Oberfläche. Nicht-leitende Oberflächen, wie z.B. biologische Proben oder Polymere, können durch Sputtern mit leitfähigen Materialien präpariert und untersucht werden [96]. Trifft der PE auf die Oberfläche, so können die Elektronen in Kernnähe der Atome hindurchfliegen, wobei sie durch positive Coloumb-Kräfte eine Ablenkung erfahren. Ebenfalls besteht die Möglichkeit, dass die Elektronen mit den Atomkernen zusammenstoßen, woraus eine Ablenkung ohne Energieverlust resultiert. Diese Stöße werden als elastisch bezeichnet [96]. Treffen Primärelektronen jedoch auf Elektronen aus den Orbitalen, so findet eine Energieübertragung und damit ein Geschwindigkeitsverlust, der mit einer Richtungsänderung gekoppelt ist, statt. Diese werden als inelastische Stöße bezeichnet [96]. Sowohl elastische als auch inelastische Stöße sind dabei von der Geschwindigkeit der Primärelektronen (über die Beschleunigungsspannung), der Atomzahl sowie der Dichte und Dicke der Probe abhängig [96]. Das bedeutet, der Primärelektronenstrahl wechselwirkt mit der Probe und bewirkt so die Emission von u.a. rückgestreuten und Sekundärelektronen, welche hauptsächlich zur Bilddarstellung genutzt werden. Um unerwünschte Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit Luftmolekülen zu vermeiden, sowie den Betrieb der Kathode überhaupt erst zu ermöglichen, wird die Messung im Vakuum durchgeführt [97]. Die zurückgestreuten und Sekundärelektronen werden über verschiedene Detektoren erfasst und anschließend über einen Signalverstärker verstärkt, bevor sie abgebildet werden. So entsteht durch die Rasterbewegung des PE ein Bild der Oberfläche. Die Darstellung von Sekundärelektronen liefert dabei Informationen über die Topographie, rückgestreute Elektronen über einen Materialkontrast sowie die Topographie. Insgesamt können so Oberflächen bis in den Nanometerbereich abgebildet werden [95, 96].

Als weitere mögliche Wechselwirkung kann Röntgenstrahlung entstehen, dies ist der Fall, wenn der Primärelektronenstrahl ein Elektron zum Austritt anregt, welches in der Folge durch ein Elektron einer höheren Schale ersetzt wird. Bei diesem Vorgang wird Energie, in Form von Röntgenstrahlung frei, ferner entstehen Auger-Elektronen. Die Röntgenstrahlung ist elementspezifisch und kann über einen zusätzlichen Detektor erfasst werden, wodurch Informationen über die chemische Zusammensetzung der Probe gewonnen werden können. Dieses Prinzip wird als energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX, EDS) bezeichnet [95].

Eine zusätzliche Analyseeinheit, welche dem REM zugeordnet wird, ist die Rastertransmissionselektronenmikroskopie (engl. *scanning transmission electron microscopy*,

STEM). Sie weist Parallelen zur Transmissionselektronenmikroskopie (engl. *transmission electron microscopy*, TEM) auf. In beiden Methoden werden Elektronen detektiert, welche durch eine sehr dünne Probe transmittiert wurden [98]. Jedoch unterscheiden sie sich in der Bildgebung. Beim TEM wird ein Elektronenstrahl auf die Probe gelenkt und transmittierte Elektronen über einen Detektor unterhalb der Probe aufgenommen. Dabei wird kein fokussierter Elektronenstrahl verwendet und die Probe vollständig bestrahlt. Beim STEM wird, wie beim REM, ein fokussierter Elektronenstrahl über eine Probe gerastert, statt jedoch Sekundär- oder rückgestreute Elektronen abzubilden, werden transmittierte Elektronen dargestellt, somit entsteht über die Synchronisierung von detektierten transmittierten Elektronen und der Position des fokussierten Primärelektronenstrahls eine Abbildung der Probe [95, 96]. Im STEM lassen sich so Nanopartikel und Pulver nicht nur durch Sekundär- und rückgestreute Elektronen sowie Röntgenstrahlung, sondern auch durch transmittierte Elektronen untersuchen.

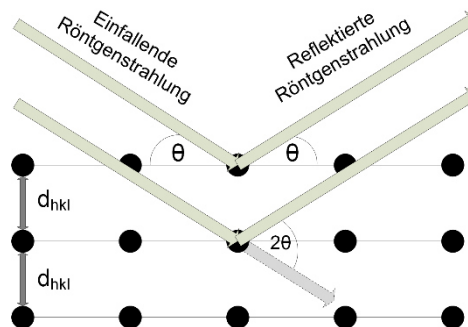


**Abb. 3.2.1: Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops mit STEM-Einheit.**

In der vorliegenden Arbeit wird ein Rasterelektronenmikroskop mit EDX- und STEM-Einheit von Jeol (JSM7610F, Akishima, Japan) verwendet. Die Messungen wurden von Silvia Löffelholz (Institut für Elektrochemie, TU Clausthal) durchgeführt.

### 3.3 Röntgenbeugung

Bei der Röntgenbeugung (engl. *X-ray diffraction*, XRD) wird monochromatische Röntgenstrahlung eingesetzt, um Proben auf ihre Kristallinität hin zu untersuchen und mit Hilfe von Datenbanken das Material zu identifizieren [99]. Dabei werden Wellenlängen der Röntgenstrahlung eingesetzt, die in etwa den Abmessungen im Kristall entsprechen [99]. Ausgangspunkt dieser Methode ist die regelmäßige Anordnung eines Kristallgitters, bei der Atome in charakteristischen Abständen zueinander angeordnet sind. Es werden hauptsächlich Netzebenen, die aus drei Gitterpunkten definiert sind, bzw. deren Abstand zueinander ( $d_{hkl}$ ) zur Strukturanalyse herangezogen. Anhand dieser beiden Größen kann mathematisch ein Zusammenhang zu den Miller'schen Indizes hergestellt werden [100]. Zum Verständnis der Röntgenbeugung wird i.d.R. die Interpretation von Bragg herangezogen (Abb. 3.3.1), wobei die Interpretation von Laue den gleichen Sachverhalt anders beschreibt [101].



**Abb. 3.3.1: Bragg'sche Beugung an einer Netzebene.**

Trifft monochromatische Röntgenstrahlung auf eine Netzebenenschar, so wird diese an den Atomen bzw. im atomnahen Bereich des Kristallgitters selektiv reflektiert, wobei Einfallswinkel und Ausfallswinkel identisch sind [99]. Der Röntgenstrahl besteht dabei aus verschiedenen parallelen Teilstrahlen, welche an verschiedenen Netzebenen reflektiert werden. Der zurückgelegte Weg des Teilstrahls, der auf eine tieferliegende Netzebene trifft, ist dabei länger, als der Teilstrahl, der auf die höhere Netzebene trifft, wodurch eine Phasenverschiebung auftritt [99]. Dieser Phasenunterschied bewirkt eine Interferenz der verschiedenen Teilstrahlen, welche sowohl konstruktiv als auch destruktiv sein kann [102]. Nur bei konstruktiver Interferenz, also einer Verstärkung, die auftritt, wenn die Wellenlängen ganzzahlige Vielfache voneinander sind, können Signale detektiert werden [101]. Dabei besteht eine Abhängigkeit der Interferenz vom sogenannten Glanzwinkel, also dem Winkel zwischen Netzebene und Röntgenstrahlung, sowie des Netzebenenabstandes und der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung [99]. Dieser Zusammenhang wird über die Bragg'sche Gleichung definiert.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} \quad (3.1-a)$$

Wobei  $\lambda$  die Wellenlänge der monochromatischen Röntgenstrahlung,  $n$  die Ordnung der Interferenz,  $d_{hkl}$  den Netzebenenabstand und  $\theta_{hkl}$  den Glanzwinkel darstellen.

Alle in dieser Arbeit vorliegenden XRD-Daten wurden mit einem PANalytical Empyrean Diffraktometer (Cabinet Nr. 9430 060 03002) bei Raumtemperatur unter Verwendung von CuK $\alpha$ -Strahlung aufgenommen. Die Messungen wurden von Giridhar Pulletikurthi (Institut für Elektrochemie, TU Clausthal) durchgeführt.

### 3.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) ist eine oberflächensensitive Methode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von chemischen Zusammensetzungen meist fester Proben. Eine Oberfläche wird mit Röntgenstrahlung definierter Energie bestrahlt, wobei Elektronen durch den photoelektrischen und Auger-Effekt emittiert werden, welche z.B. über einen Energiehalbkugelanalysator (engl. *concentric hemispherical analyzer*, CHA) detektiert werden [103]. Die emittierten Elektronen können dabei aus jedem besetzten Zustand stammen. Elektronen aus höheren Schalen besitzen eine höhere kinetische Energie, bei einer geringeren Bindungsenergie, wohingegen Elektronen aus tieferen Schalen eine höhere Bindungsenergie besitzen, wodurch ein Großteil der durch die Röntgenstrahlung eingebrachten Energie für das Herausschlagen des Elektrons erforderlich ist, weswegen diese Elektronen geringe kinetische Energie aufweisen [104]. Über die Messung der kinetischen Energie der emittierten Elektronen lassen sich somit Rückschlüsse auf die Bindungsenergien dieser Elektronen, bezogen auf das Fermi-niveau, schließen [104, 105]. Die Intensität (Zählrate) der Signale wird gegen die Bindungsenergie aufgetragen. Daraus können Informationen über einzelne Bestandteile, prozentuale Anteile, Art der Bindungen oder andere Wechselwirkungen erhalten werden [106]. Der Photonenenergiebereich erstreckt sich dabei von 10 eV bis etwa 0,1 MeV [106], wobei i.d.R. MgK $\alpha$ - (1253,6 eV) oder AlK $\alpha$ -Strahlung (1486,6 eV) eingesetzt wird [104]. Um Röntgenstrahlung zu Erzeugen und definierte Bedingungen zu schaffen, werden die Messungen im Ultrahochvakuum durchgeführt, wobei ein Druck von kleiner als  $10^{-9}$  mbar erforderlich ist [105, 107]. Sofern die Proben sehr dünn sind, ist die Analyse von Halbleitern, Isolatoren, Keramiken oder Polymeren ebenso möglich, wie die von Metallen [105]. Über die mittlere freie Weglänge der Elektronen wird eine Informationstiefe im XPS von etwa 10 nm erreicht [103]. Da die Detektion der Elektronen von ihrer chemischen Umgebung abhängig ist,

können gewisse Verschiebungen im Spektrum sowie Aufladungseffekte auftreten, welche bei der Auswertung berücksichtigt werden müssen [103, 104].

In der vorliegenden Arbeit wurden alle XPS-Analysen unter Hochvakuum (Basisdruck unter  $5 \times 10^{-10}$  mbar) mit  $\text{AlK}\alpha$ -Strahlung und Monochromator Focus 500 Röntgenquelle (Specs, Berlin, Deutschland) gemessen. Die Aufnahme der Spektren erfolgte über einen Halbkugelanalysator (HAS, Phoibus 150, Specs, Berlin, Deutschland). Die Messungen wurden von Andriy Borodin (Institut für Elektrochemie, TU Clausthal) durchgeführt.

### 3.5 Rasterkraftmikroskopie

Bei der Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, AFM) handelt es sich um eine Rastersondentechnik, die es ermöglicht, Oberflächen nichtleitender Proben in atomarer Auflösung darzustellen [105]. Sie stellt eine Erweiterung der Rastertunnelmikroskopie (engl. *scanning tunneling microscopy*, STM) dar, bei der nur elektrisch leitfähige Proben analysiert werden können [108]. Es wird eine Blattfeder (engl. *Cantilever*) eingesetzt, an dessen Ende sich eine Messspitze befindet, wobei die Rückseite für einen Großteil der Aufbauten reflektierend sein muss. Dieser Aufbau wird über eine Oberfläche bewegt, während die Rückseite mit einem Laserstrahl bestrahlt wird. Die Bewegung des *Cantilever* wird über Piezoelemente gesteuert und die Reflektion des Laserstrahls über einen Photodetektor aufgenommen. Fährt die Spitze über Unebenheiten der Probenoberfläche, so findet eine Biegung der Blattfeder statt, wodurch sich die Position des Laserstrahls auf dem Detektor verändert. Über diese Auslenkung kann ein Bild der Oberflächenbeschaffenheit generiert werden [109, 110]. Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie lassen sich Kraft-Abstands-Kurven aufnehmen, wobei der *Cantilever* senkrecht von oben auf die Probe bewegt wird. Ist eine definierte Kraft erreicht, fährt die Spitze in den Ausgangszustand zurück. Bei diesem Vorgang kommt es sowohl zu repulsiven als auch zu attraktiven (z.B. van-der-Waals- oder Kapillar-) Kräften. Auf diese Weise können Informationen über Wechselwirkungen zwischen Probe und Messspitze erhalten werden [106]. AFM-Messungen können dabei in verschiedenen Modi durchgeführt werden, wobei hauptsächlich der Kontaktmodus (engl. *contact mode*) oder der „Klopffmodus“ (engl. *tapping mode*) eingesetzt werden [106, 111, 112]. Mathematisch kann die Biegung über das Hooke'sche Gesetz in einen proportionalen Zusammenhang mit der einwirkenden Kraft gebracht werden [106, 113]. Die Messspitzen bestehen häufig aus Silizium oder Siliziumnitrid, wobei der Durchmesser für präzise Messungen unter 10 nm liegen sollte [94, 114, 115]. Dieses Verfahren wird auch bei der Untersuchung von Grenzflächen ionischer Flüssigkeiten auf Festkörperoberflächen genutzt [116]. Da ionische Flüssigkeiten stabile



Grenzschichten bilden, kann über die Messung einer Kraft-Abstands-Kurve die Breite und Anzahl dieser Schichten untersucht werden, da die Kraft, die notwendig ist, um eine solche Schicht zu durchdringen (meist im nN-Bereich), gemessen werden kann. Je näher die Spitze der Festkörperoberfläche kommt, desto mehr Kraft ist notwendig, um eine Schicht zu verdrängen. AFM-Messungen können ebenfalls in elektrochemischen Zellen durchgeführt werden, indem zusätzlich Referenz- und Gegenelektrode in den Aufbau eingebracht werden, wobei die Probenoberfläche als Arbeitselektrode angeschlossen wird. Wird eine IL als Elektrolyt verwendet, so können das Elektrodenpotential variiert und das Grenzflächenverhalten in Potentialabhängigkeit untersucht werden [117].

Die AFM-Untersuchungen wurden mit einem Molecular Imaging PicoPlus AFM (Keysight Technologies, Santa Rosa, Kalifornien, USA) von Timo Carstens (Institut für Elektrochemie, TU Clausthal) durchgeführt. Dabei wurden der Kontaktmodus und ein Silizium SPM-Sensor von Nano World AG (Neuchatel, Schweiz), mit einer Federkonstante von 6 N/m, verwendet. Die Experimente werden auf Gold(111) durchgeführt, welches sich auf Glimmer (engl. *mica*) befindet. Zusätzlich wird Platin als Gegen- und Referenzelektrode genutzt, um eine Potentialabhängigkeit zu berücksichtigen.

### 3.6 Infrarot- und Raman-Spektroskopie

Die Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) wird eingesetzt, um Bindungen innerhalb von Molekülen zu untersuchen und basiert auf Absorption von Strahlungsenergie und der damit verbundenen Anregung kovalenter Bindungen und funktioneller Gruppen innerhalb eines Moleküls zu Schwingungen und Rotation [118]. Aus ihr können z.B. Informationen über Bindungswinkel und Atomabstände gewonnen werden [118]. Zusätzlich wird die IR-Spektroskopie zur Identifizierung von Molekülen eingesetzt [119]. Zu untersuchende Substanzen werden Infrarotstrahlung (z.B. erzeugt durch den Globar, der aus Siliziumcarbid besteht und bei Temperaturen von etwa 1300 °C Strahlung emittiert [120]) ausgesetzt und ihre Atome und deren Bindungen untereinander in Schwingung versetzt. Entscheidend sind die durch asymmetrische Schwingungen oder asymmetrisch verteilte Ladung induzierten Dipolmomente innerhalb eines Moleküls [118]. Infrarotstrahlung kann somit nur von einem Molekül absorbiert werden, wenn die angeregte Schwingung mit einer Dipolmomentänderung gekoppelt ist. Anders formuliert bedeutet dies, dass zweiatomige Moleküle, welche aus gleichen Atomen bestehen nicht angeregt werden können, da hier aufgrund der Symmetrie kein Dipolmoment auftritt [118]. Moleküle, die aus verschiedenen Atomen aufgebaut sind, sind immer in der Lage mit Infrarotstrahlung zu wechselwirken. Sind Schwingungen nicht mit einer Änderung des Dipolmomentes verbunden, werden sie als IR-inaktiv bezeichnet [118]. Treten

sowohl Schwingung als auch Rotation durch Anregung durch IR-Strahlung auf, so entstehen sogenannte Rotationsschwingungsspektren, welche auf dem Prinzip des rotierenden Oszillators beruhen [118]. Die Anzahl der möglichen Schwingungen kann bei mehratomigen Molekülen über die Anzahl der Bewegungsfreiheitsgrade abgeschätzt werden. Dabei wird in nichtlineare (Gl. 3.6-a) und lineare (Gl. 3.6-b) Moleküle unterschieden, wobei  $Z$  die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade und  $N$  ( $N \geq 3$ ) die Anzahl der Atome im Molekül darstellt [118, 120].

$$Z = 3N - 6 \quad (3.6-a)$$

$$Z = 3N - 5 \quad (3.6-b)$$

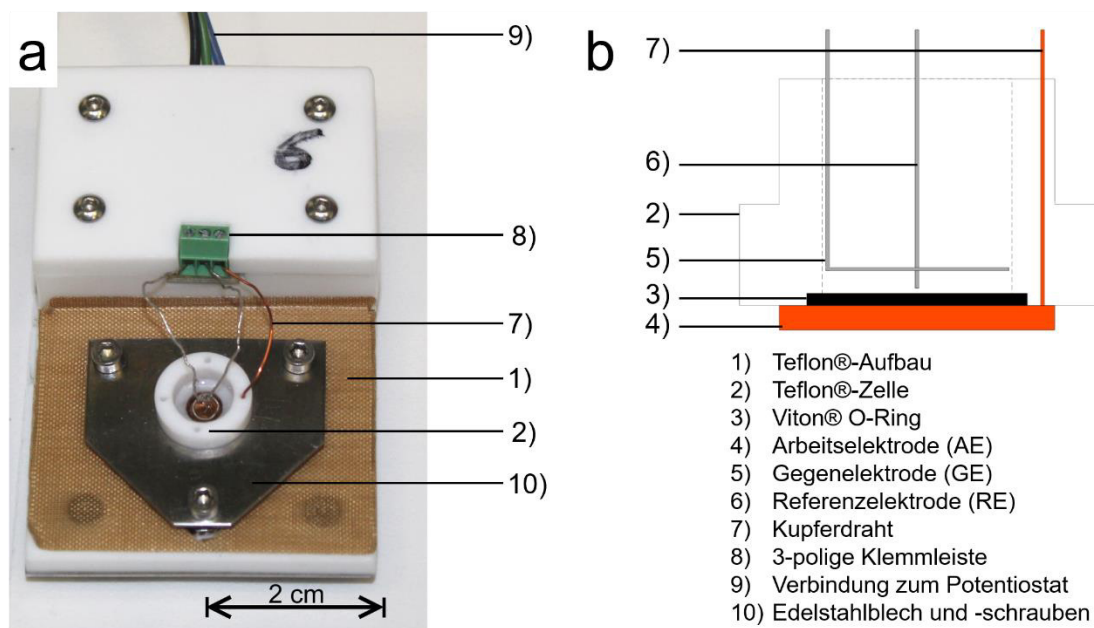
Infrarotstrahlung wird in drei verschiedene Bereiche unterteilt, die von der Wellenlänge des Lichtes bzw. der Wellenzahl (Reziproke der Wellenlänge) abhängig sind. Das nahe IR stellt den Bereich der Wellenlänge von 780 nm bis 2,5  $\mu\text{m}$  (mit Wellenzahlen von 12800 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$ ), das mittlere IR von 2,5 bis 25  $\mu\text{m}$  (Wellenzahlen von 4000 bis 400  $\text{cm}^{-1}$ ) und das ferne IR von 25 bis 1000  $\mu\text{m}$  (Wellenzahlen von 400 bis 10  $\text{cm}^{-1}$ ) dar [118]. Heute werden hauptsächlich Fourier-Transform-IR-Spektrometer (FT-IR) eingesetzt, welche über ein Interferometer und damit ein verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis verfügen [118]. Die IR-Spektroskopie bietet den Vorteil, dass Proben aller Aggregatzustände untersucht werden können.

Die Raman-Spektroskopie stellt, ähnlich wie die IR-Spektroskopie, eine Methode zur Analyse von Molekülschwingungen dar [118]. Beide Methoden werden zusammen verwendet, da IR-aktive Schwingungen häufig Raman-inaktiv sind und umgekehrt [119]. Eine Probe wird hier mit einem monochromatischen Laser (Primärstrahl) bestrahlt, woraufhin die Emission von zwei verschiedenen Streuungen angeregt wird: Zum einen die Rayleigh-Streuung, bei der es sich um eine elastische Streuung handelt. Die Elektronen der Moleküle werden durch den Primärstrahl zu Dipolschwingungen angeregt, wodurch ein Dipolmoment induziert wird und Licht (Sekundärstrahlung) mit derselben Frequenz wieder emittiert wird [121]. Zum anderen kann eine inelastische Streuung stattfinden, bei der eine Frequenzänderung verursacht und als Raman-Effekt bezeichnet wird [119, 121]. Findet eine Frequenzverschiebung in Richtung kleinerer Energien statt, so werden die Linien im Raman-Spektrum als Stokes-Linien, bei der Verschiebung zu höheren Energien als Antistokes-Linien bezeichnet [119]. Entscheidend ist, dass die Frequenzänderung unabhängig von der Frequenz der Primärstrahlung ist und somit nur vom angestrahlten Molekül abhängig ist [119].

Die IR-Messungen wurden mit einem Bruker Vertex 70 FT-IR Spektrometer (Bruker, Bremen, Deutschland) durchgeführt, wobei die Raman-Messungen mit einem Ramanmodul (Ram 2) Bruker Vertex 70 V (Nd: YAG 1064 nm) mit Ge-Detektor aufgenommen wurden.

### 3.7 Versuchsaufbau

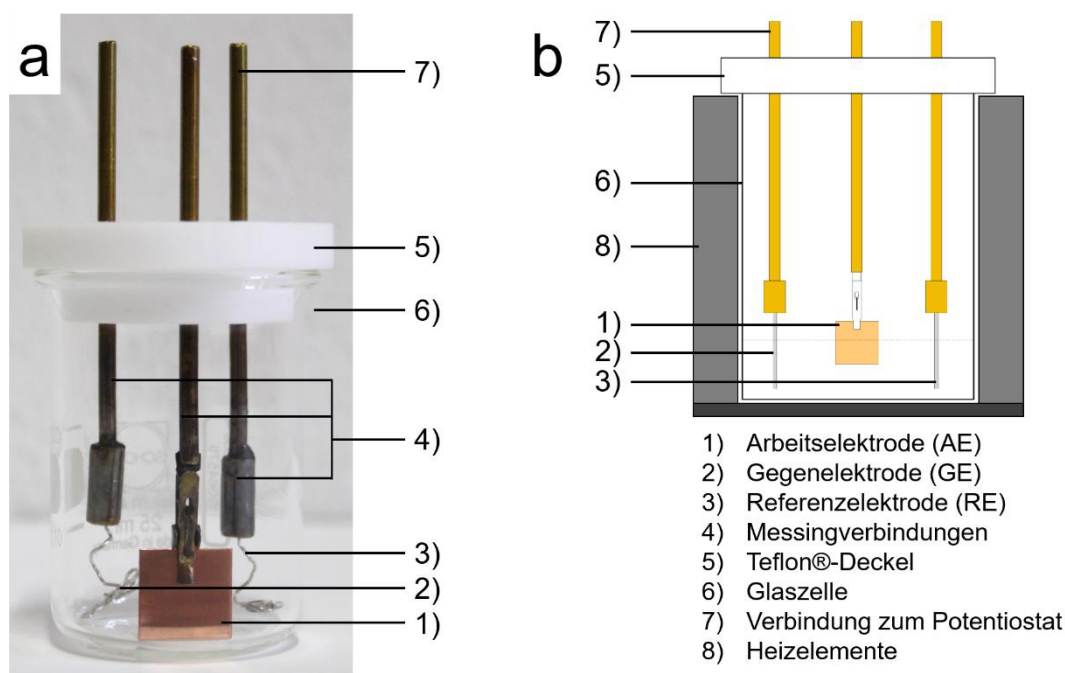
In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene elektrochemische Zellen verwendet, deren Anwendungen von der Problemstellung abhängig sind. Alle Untersuchungen zu den Silanen wurden in einer Teflon®-Zelle durchgeführt (Abb. 3.7.1). Dabei handelt es sich um eine Teflon®-Zelle (2), die auf der Arbeitselektrode (4), welche auf einem Teflon®-Aufbau (1) liegt, mit Hilfe eines Edelstahlbleches und drei Innensechskantschrauben (10) befestigt wird. Die Dichtigkeit wird über einen Teflon® beschichteten Viton® O-Ring (3) gewährleistet. Als Gegenelektrode wird ein zu einem Ring gebogener Platindraht (5) verwendet, dessen Durchmesser in etwa dem der elektrochemisch aktiven Fläche der AE von 0,3 cm<sup>2</sup> entspricht. Die Referenzelektrode (ebenfalls aus Platin (6)) besteht aus einem nicht gebogenen Platindraht, welcher zwischen Arbeits- und Gegenelektrode platziert wird. Die Arbeitselektrode wird durch die Teflon®-Zelle über einen Kupferdraht (7) kontaktiert. Alle Elektroden sind über eine 3-polige Klemmleiste (8) mit 4 mm Büschelstecker (9), welche mit dem Potentiostaten verbunden sind, kontaktiert. Insgesamt ermöglicht es dieser Aufbau, Experimente mit einem Volumen von etwa 250 - 300 µL durchzuführen, was einen sparsamen Umgang mit den Ausgangsmaterialien ermöglicht. Die Elektroden werden mit Aceton für mehrere Minuten im Ultraschallbad gereinigt, bevor die Platindrähte und das Goldsubstrat in einer Wasserstofflampe glühend erhitzt werden, um letzte Verunreinigungen zu entfernen. Die Teflon®-Zelle sowie der Teflon® beschichtete Viton® O-Ring werden, nach der Behandlung mit Aceton im Ultraschallbad, in einer Mischung aus Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) und entionisiertem Wasser (30:70, einmal) sowie entionisiertem Wasser (zweimal) für etwa 20 min ausgekocht. Anschließend werden alle Teile bei 100 °C für mind. 3 h getrocknet.



**Abb. 3.7.1 Teflon®-Zelle; a) Foto der Zelle und b) Schematischer Aufbau.**

Für die Experimente zu Niob ist jedoch aufgrund der Verwendung erhöhter Temperaturen ein anderer Zellaufbau notwendig. Statt einer Teflon®-Zelle, wird eine Glaszelle (Abb. 3.7.2) eingesetzt, die es über eine vergrößerte Mantelfläche ermöglicht, Experimente bei einer Temperatur von bis zu 200 °C durchzuführen. Als Arbeitselektrode wird Kupfer (1) verwendet, welches mit Siliciumcarbid (Körnung P1200, Partikeldurchmesser von 15,3 µm) geschliffen und in Isopropanol für 30 min im Ultraschallbad gereinigt wird, bevor es für eine Stunde in der Transferkammer der Handschuhbox unter Vakuum getrocknet wird. Platindrähte fungieren wie in der Teflon®-Zelle als Gegen- (2) und Referenzelektrode (3). Die Drähte werden mit Aceton im Ultraschallbad gereinigt und glühend in einer Wasserstoffflamme erhitzt, um alle Verunreinigungen zu entfernen. Die Elektroden werden über Messingverbindungen (4) kontaktiert, welche keinen Kontakt mit dem Elektrolyten haben, wobei die AE zur erleichterten Herausnahme mit einer Krokodilklemme befestigt wird, während GE und RE mit einer Schraube fixiert werden. Die Messingverbindungen sind in einen Teflon®-Deckel (5) eingelassen, der auf der Glaszelle (6) aufliegt. Die Messingverbindungen werden über weitere Krokodilklemmen mit dem Potentiostaten verbunden, welcher die elektrochemischen Experimente steuert. Der gesamte Zellaufbau wird in eine Heizvorrichtung gestellt, in dem sich kreisförmig, um die Glaszelle herum, Heizelemente (8, Abb. 3.7.2, b) befinden, welche über einen Universalregler (UR3274, Wachendorff Prozesstechnik GmbH & Co. KG, Geisenheim, Deutschland) geregelt werden. Aufgrund des größeren Zellvolumens wird in diesem Aufbau ein Volumen von 2 mL pro Versuch eingesetzt. Die elektrochemisch aktive Fläche beträgt dabei etwa 1,5 cm<sup>2</sup>. Um eine gleichmäßig verteilte Temperatur zu gewährleisten, wird der

verwendete Elektrolyt in die Glaszelle eingefüllt und für 1 - 1,5 h erhitzt, bevor der Deckel mit den Elektroden angeschlossen wird.



**Abb. 3.7.2: Glaszelle: a) Foto der Zelle (Heizelement nicht im Bild) und b) Schematischer Aufbau.**

In der vorliegenden Arbeit wurden, aufgrund der Luftempfindlichkeit der Ausgangssubstanzen, alle Experimente in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox (OMNI-LAB, Vacuum Atmospheres) durchgeführt. Dabei betrugen der Sauerstoff- sowie Feuchtigkeitsgehalt unter 0,5 ppm. Zur Steuerung aller elektrochemischen Experimente wurde ein Potentiostat/Galvanostat (VersaStat II, Princeton Applied Research, Oak Ridge, USA) unter Verwendung der PowerSuit®-Software verwendet.

### 3.8 Eingesetzte Materialien und Chemikalien

Die in den elektrochemischen Versuchen genutzten Elektroden bestehen aus Kupfer, Gold auf Glas (als Arbeitselektroden), Platin (als Gegen- und Referenzelektroden) und Niob (als Gegenelektrode). Tabelle 3.8-1 zeigt die verwendeten Metalle mit ihrer Reinheit, dem Lieferanten und der Vorbehandlung samt Reinigung vor Verwendung bei einem Experiment. Bei Kupfer und Gold handelt es sich um Substrate mit 1,2 cm x 1,2 cm Abmessungen, welche sowohl in der Teflon®, als auch in der Glaszelle eingesetzt werden. Platin wird als Draht verwendet, welcher als Gegenelektrode entweder gebogen (Teflon®-Zelle) oder gewickelt

(Becherglaszelle) wird, um die Fläche zu erhöhen, sodass die Fläche von Arbeits- und Gegenelektrode in etwa identisch sind. Als Gegenelektrode wird auch Niob, als 0,25 mm dicke Folie, welche auf identische Maße wie die AE (1,2 cm x 1,2 cm) geschnitten wird, verwendet.

**Tabelle 3.8-1: Daten der verwendeten Elektrodenmaterialien.**

Elektrodenmaterial	Lieferant	Reinheit / %	Reinigung
Kupfer (Cu)	RS Components GmbH	99,9	Schleifen, Isopropanol, Ultraschall
Gold (Au) auf Glas	arrandee metal GmbH	k.A.	Wasserstoffflamme
Platin	EMT Edelmetalltechnik GmbH	99,95	Aceton, Ultraschall, Wasserstoffflamme
Niob	Alfa Aesar	99,8	Schleifen, Isopropanol, Ultraschall

Bei der Reinigung der Elektroden, aber auch bei der Reinigung der Proben nach den elektrochemischen Versuchen, werden verschiedene Lösungsmittel eingesetzt. Die exakte Reinigung der Proben wird in den entsprechenden Kapiteln behandelt. An dieser Stelle werden die verschiedenen Lösungsmittel mit Lieferanten und Reinheit aufgeführt.

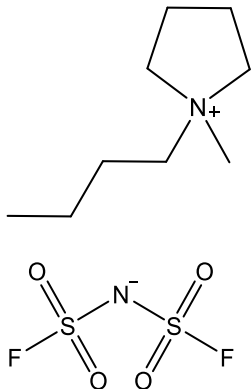
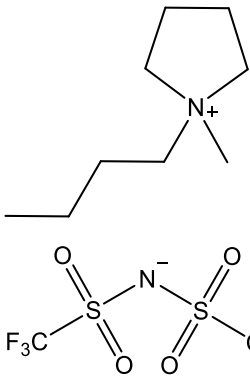
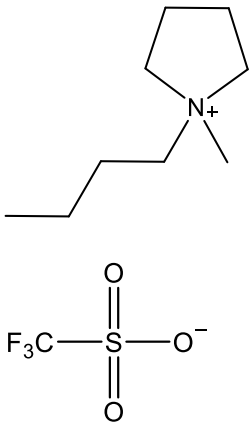
**Tabelle 3.8-2: Daten der verwendeten Lösungsmittel.**

Lösungsmittel	Lieferant	Qualität	Reinheit / %
Aceton	Sigma Aldrich	ACS Reagens	≥ 99,5
Acetonitril	Sigma Aldrich	wasserfrei	99,8
Dichlormethan	Alfa Aesar	HPLC	≥ 99,7
Isopropanol	Alfa Aesar	ACS Reagens	≥ 99,5

Neben den verwendeten Elektroden und Lösungsmitteln stehen vor allem die eingesetzten Ionischen Flüssigkeiten im Fokus. Im Folgenden soll auf die drei in dieser Arbeit eingesetzten ILs eingegangen werden. Dabei handelt es sich namentlich um 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium

bis(fluorsulfonyl)imid ([Py<sub>1,4</sub>]FSI), 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluormethylsulfonyl)imid ([Py<sub>1,4</sub>]TFSI) und 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium trifluormethansulfonat ([Py<sub>1,4</sub>]TfO). Die ionischen Flüssigkeiten werden vor Verwendung als Elektrolyt unter Vakuum getrocknet, um den Wassergehalt unter 10 ppm zu senken. [Py<sub>1,4</sub>]FSI (99,9 %) wird bei Solvionic (Toulouse, Frankreich) erworben und für 42 h bei Raumtemperatur unter Vakuum getrocknet. [Py<sub>1,4</sub>]TFSI (≥99,5 %) und [Py<sub>1,4</sub>]TfO (99,99 %) werden von Iolitec – Ionic Liquids Technologies GmbH (Heilbronn, Deutschland) bezogen und für jeweils 30 h getrocknet. Für [Py<sub>1,4</sub>]TFSI wird die Trocknung bei Raumtemperatur, für [Py<sub>1,4</sub>]TfO bei 50 °C vorgenommen. In Tabelle 3.8-3 sind die wichtigsten Daten der ionischen Flüssigkeiten zusammengefasst.

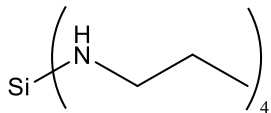
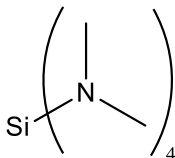
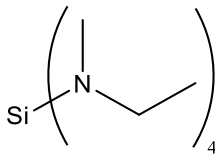
**Tabelle 3.8-3: Daten der verwendeten ionischen Flüssigkeiten.**

IL	[Py <sub>1,4</sub> ]FSI	[Py <sub>1,4</sub> ]TFSI	[Py <sub>1,4</sub> ]TfO
Lieferant	Solvionic	Iolitec	Iolitec
Reinheit / %	99,9	≥99,5	99,99
Summenformel	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> S
Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>	322,39	422,41	291,33
Viskosität / mPa·s	66 (293,15 K) [122]	77 (298,15 K) [123]	164 (298,15 K) [124]
Strukturformel			

Als Ausgangssubstanzen für die elektrochemischen Versuche werden zum einen drei verschiedene Aminoorganosilane verwendet, welche in der Arbeitsgruppe von Prof. Kroke (Institut für Anorganische Chemie, TU Bergakademie Freiberg) synthetisiert wurden. Dabei handelt es sich um Tetrakis(n-propylamino)silan (im Folgenden als Silan A bezeichnet), Tetrakis(dimethylamino)silan (Silan B) und Tetrakis(ethylmethylamino)silan (Silan C). Einige

Informationen über die verwendeten Silane sind in Tabelle 3.8-4 zu finden. Für die Experimente zu Niob wurden Niob(V)-fluorid ( $\text{NbF}_5$ ) sowie Lithiumtrifluormethansulfonat ( $\text{LiTfO}$ ) verwendet.  $\text{NbF}_5$  (99 %) wurde von Alfa Aesar,  $\text{LiTfO}$  (99,995 %) wurde von Sigma Aldrich erworben und beide Substanzen bei Raumtemperatur für 30 h unter Vakuum getrocknet, bevor sie mit der ionischen Flüssigkeit gemischt wurden. Alle Trocknungen wurden von Barbara Holly (Institut für Elektrochemie, TU Clausthal) durchgeführt. Zur röntgenphotoelektronenspektroskopischen Messung des  $\text{NbF}_5$  wird ein Silberleitlack auf Acetonbasis (Ferro GmbH, Frankfurt, Deutschland) verwendet.

**Tabelle 3.8-4: Daten der verwendeten Aminoorganosilane.**

	Tetrakis(n-propylamino)silan	Tetrakis(dimethylamino)silan	Tetrakis(ethylmethylamino)silan
Bezeichnung	Silan A	Silan B	Silan C
Summenformel	$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_4\text{Si}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{Si}$	$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_4\text{Si}$
Molekulargewicht / $\text{g mol}^{-1}$	260,21	205,17	260,21
Dichte bei 293,15 K / $\text{g cm}^{-3}$	0,99	0,88	1,03
Strukturformel			



## 4 Ergebnisse und Diskussion

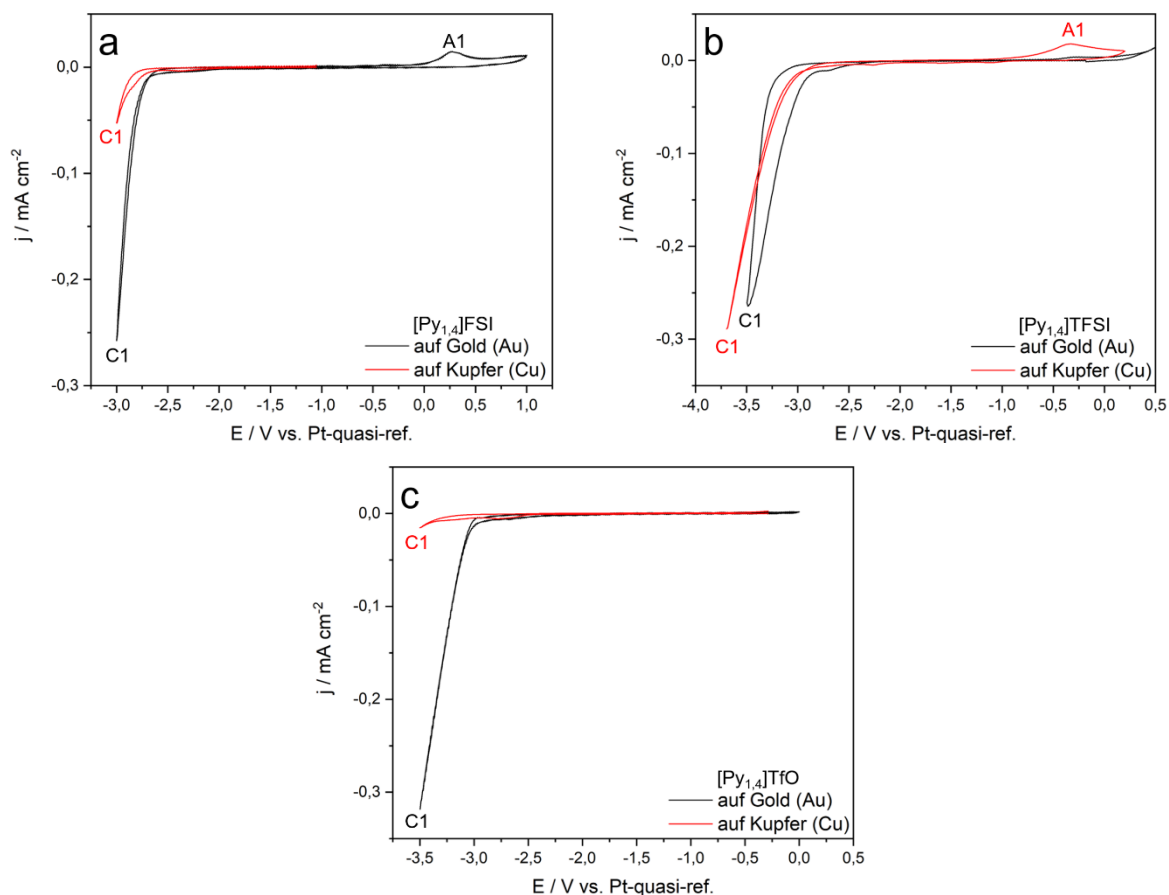
Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Experimente dargestellt. Diese werden in die beiden untersuchten Elemente, Silizium und Niob unterteilt. Im ersten Schritt werden die elektrochemischen Systeme mittels zyklischer Voltammetrie charakterisiert und die Reduktionspotentiale ermittelt. Über diese Potentiale werden Schichten auf den jeweiligen Substraten dargestellt, welche über verschiedene Analysemethoden untersucht werden, um eine Aussage über Gestalt und Zusammensetzung zu erhalten.

### 4.1 Aminoorganosilane in Ionischen Flüssigkeiten

Zunächst soll das elektrochemische Verhalten der drei Aminoorganosilane in verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten untersucht werden. Als Kation wird dabei stets das 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium ( $[\text{Py}_{1,4}]^+$ ) verwendet, welches aufgrund des sehr negativen Zersetzungspotentials für die Abscheidung von Silizium geeignet ist [54, 55]. Die Anionen werden variiert, wobei drei literaturbekannte, elektrochemisch stabile Anionen ausgewählt werden. Namentlich handelt es sich um Bis(fluorsulfonyl)imid ( $\text{FSI}^-$ ), Bis(trifluormethylsulfonyl)imid ( $\text{TFSI}^-$ ) und Trifluormethansulfonat ( $\text{TfO}^-$ ). Es werden verschiedene Konzentrationen der Silane mit der IL gemischt, wobei immer Konzentrationen verwendet werden, bei denen sich keine zwei Phasen bilden, die Silane in den Ionischen Flüssigkeiten also vollständig mischbar sind. Für  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSI}$  wird somit eine Konzentration der drei Silane von  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ( $0,1 \text{ M}$ ), für  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSI}$  werden  $0,1 \text{ M}$  und  $0,25 \text{ M}$  und für  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$   $0,05 \text{ M}$  und  $0,1 \text{ M}$  eingesetzt. Die Mischbarkeit der einzelnen Silane untereinander ist in den ILs identisch, insgesamt jedoch sehr gering. Alle Messungen werden bei Raumtemperatur durchgeführt, um das grundlegende Verhalten bei der elektrochemischen Darstellung von Silizium zu untersuchen. Alle folgenden Versuche werden in den beschriebenen Teflon®-Zellen (Abb. 3.7.1) durchgeführt.

#### 4.1.1 Zykelvoltammetrische Studien zu Aminoorganosilanen

Bevor das elektrochemische Verhalten der Aminoorganosilane in den verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten untersucht werden kann, müssen die ILs hinsichtlich Reinheit und elektrochemischer Stabilität betrachtet werden. Dazu werden Zykelvoltammogramme auf den Gold- und Kupfersubstraten aufgenommen. Die CVs für die drei Ionischen Flüssigkeiten  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSI}$  (Abb. 4.1.1, a),  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSI}$  (Abb. 4.1.1, b) und  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  (4.1.1, c) werden bei Raumtemperatur mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von  $10 \text{ mV s}^{-1}$  aufgenommen, wobei Platin als Gegen- und Referenzelektrode eingesetzt wird.

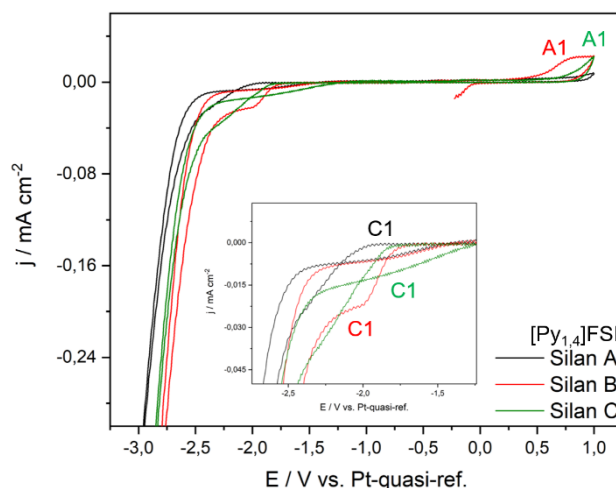


**Abb. 4.1.1:** Zyklovoltammogramme der reinen Ionischen Flüssigkeiten, a)  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSI}$ , b)  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSI}$  und c)  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Gold und Kupfer.

Die verwendeten Ionischen Flüssigkeiten weisen keine deutlichen Reduktionsprozesse, neben der irreversiblen Zersetzung des organischen Kations (C1, alle Graphen) auf. In Abb. 4.1.1, a und b sind jeweils ein Oxidationsprozess (A1) zu erkennen, der auf die Rückoxidation der Reduktionsprodukte zurückzuführen ist, welcher bei  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  nicht erkennbar ist. Somit können alle ILs für weitere Untersuchungen verwendet werden.

Im nächsten Schritt werden die drei Silane in einer Konzentration von 0,1 M mit  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSI}$  gemischt und auf Goldsubstraten untersucht. Das elektrochemische Verhalten ist in Abb. 4.1.2 dargestellt. Es ist festzustellen, dass für jedes Silan kein deutlicher Reduktionspeak zu erkennen ist, sondern dieser eher als Schulter vorliegt (C1). Ist eine Schulter statt einem Peak im CV vorhanden, ist dies ein Hinweis auf einen teilweise diffusionskontrollierten Prozess [125], der auf ein langsames Verhalten der elektroaktiven Spezies an der Elektrodenoberfläche zurückzuführen ist. Zusätzlich kann ein derartiges Verhalten auftreten, wenn mehrere Prozesse, die bei nahezu identischen Potentialen auftreten, überlappen. So könnte im Bereich dieser Schulter eine zweistufige Umsetzung des Silans oder eine einstufige Reduktion des Silans in Kombination mit der beginnenden irreversiblen Reduktion des  $[\text{Py}_{1,4}]$ -Kations auftreten. Diese Schulter befindet sich für alle Silane bei etwa -2,0 V und ist auf die

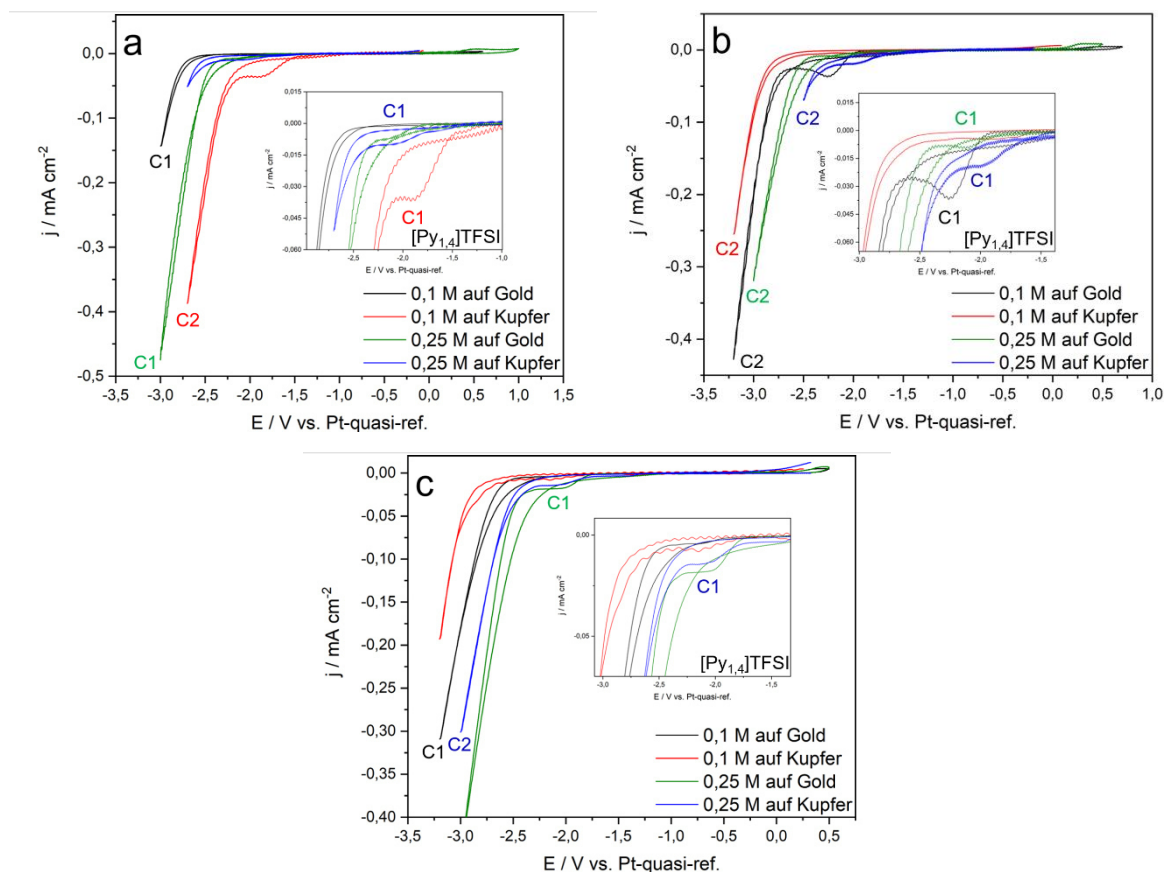
Zugabe der Silane zurückzuführen, da er in der reinen Ionischen Flüssigkeit nicht auftritt. Ein Abscheideversuch bei diesen Potentialen führte in keinem Fall zu einer Schicht auf dem Goldsubstrat. Auch das Anlegen einer konstanten Stromdichte sowie gepulster Potentiale, was mögliche Passivierungen verhindern und die Diffusion der elektroaktiven Spezies an die Elektrode verbessern kann, führte nicht zur Herstellung von Schichten. Somit scheint eine Abscheidung durch mögliche Passivierungen oder kinetische Hemmungen gestört zu werden. Diese Ionische Flüssigkeit wird daher nicht weiter untersucht.



**Abb. 4.1.2: Zyklovoltammogramme der drei verwendeten Silane in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSI}$  mit einer Konzentration von 0,1 M auf Gold.**

Die anderen eingesetzten ILs werden mit verschiedenen Konzentrationen, sowohl auf Gold-, als auch Kupfersubstraten untersucht. Auch hier soll zunächst das elektrochemische Verhalten der Ionischen Flüssigkeit unter Zugabe der Silane betrachtet werden. Im Fall von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSI}$  werden die Konzentrationen 0,1 M und 0,25 M verwendet. Die Zyklovoltammogramme sind in Abb. 4.1.3 abgebildet. Für Silan A (Abb. 4.1.3, a) sind bei beiden Konzentrationen auf Au keine zusätzlichen Reduktionsprozesse neben der Zersetzung des Kations der IL (C1, schwarze Kurve) zu beobachten. Auf Kupfer lassen sich hingegen für beide Konzentrationen Prozesse, welche als Schulter auftreten, erkennen. Diese liegen bei einem Potential von jeweils etwa -2,0 V vor und sind durch die Zugabe des Silans in die Ionische Flüssigkeit bedingt. Silan B in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSI}$  (Abb. 4.1.3, b) weist ein unterschiedliches Verhalten auf. Ein deutlicher Reduktionspeak, der bei ungefähr -2,25 V, liegt ist bei einer Konzentration von 0,1 M auf Gold (schwarze Kurve) zu erkennen. Auf Kupfer tritt bei gleicher Konzentration kein deutlicher Prozess auf. Bei Erhöhung der Konzentration auf 0,25 M (grüne Kurve) sinkt die Stromdichte des Reduktionspeaks stark ab und ist nur schwach ausgeprägt. Eine höhere Konzentration scheint die Umsetzung des Silans B zu verschlechtern. Auf Kupfer ist ein gegensätzliches Verhalten zu beobachten, hier bewirkt die Konzentrationserhöhung von 0,1 M (rote Kurve) auf

0,25 M (blaue Kurve) die Ausbildung eines Reduktionsprozesses (C1, blaue Kurve), welcher bei einem Potential von -2,0 V vorkommt. Silan C (Abb. 4.1.3, c) weist bei einer Konzentration von 0,1 M, sowohl auf Gold als auch auf Kupfer keine deutlichen Reduktionsprozesse auf. Eine Erhöhung der Konzentration auf 0,25 M bewirkt auf beiden Substraten die Ausbildung von Prozessen (C1, grüne und blaue Kurve), welche ebenfalls als Schulter auftreten. Neben diesen Schultern ist sonst nur die Zersetzung der Ionischen Flüssigkeit (C2, blaue Kurve) bei einem Potential von -3,2 V zu erkennen.

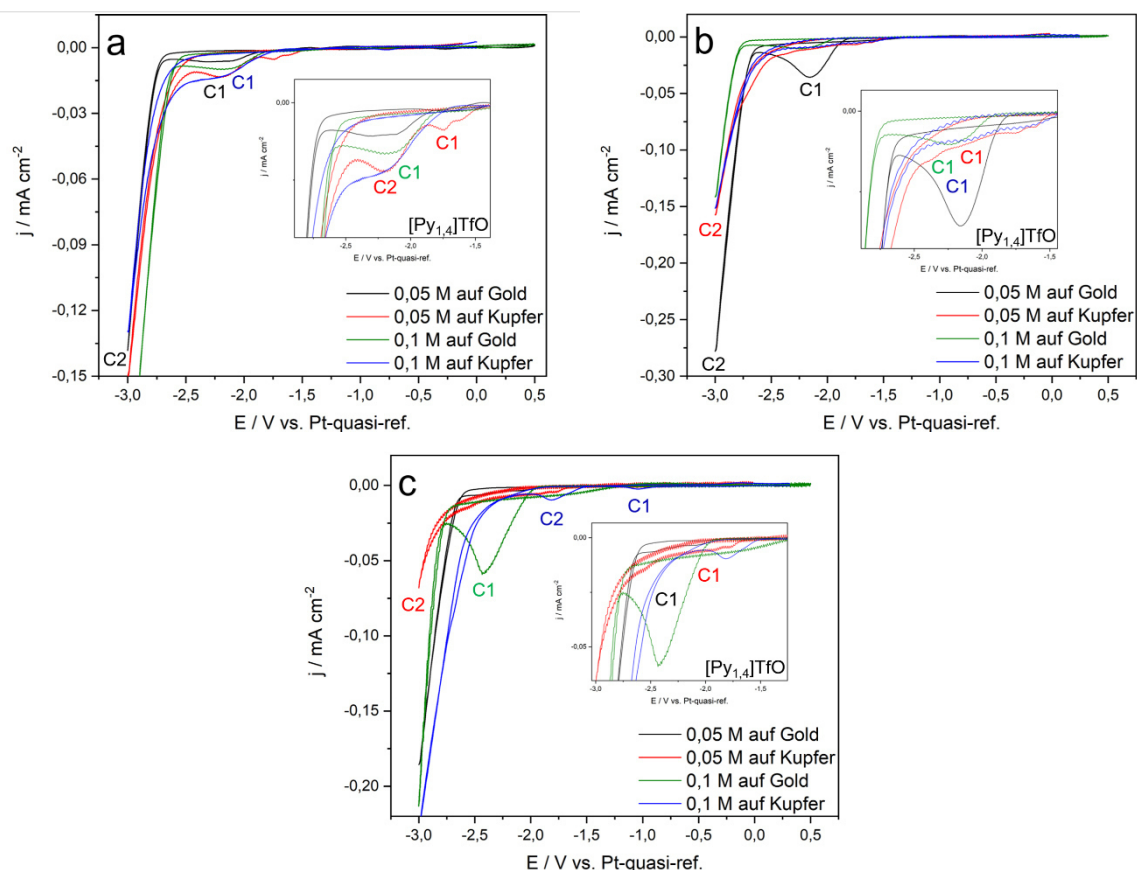


**Abb. 4.1.3: Zykelvoltammogramme in [Py<sub>1,4</sub>]TFSI mit verschiedenen Konzentrationen von a) Silan A, b) Silan B und c) Silan C auf Gold und Kupfer.**

Die drei verwendeten Silane weisen, trotz ähnlicher Strukturformeln und im Fall von Silan A und C identischer Summenformeln, völlig unterschiedliche elektrochemische Verhalten in der Ionischen Flüssigkeit auf. Für die Abscheidungen werden die Potentiale bei den durch die Silane hervorgerufenen Reduktionspotentialen verwendet, bzw. eine konstante Stromdichte, bei der das korrespondierende Potential über die gesamte Versuchsdauer im Bereich der aufgetretenen Schultern liegt. Die erhaltenen Schichten werden in Kap. 4.1.2 näher beschrieben und untersucht.

Die dritte eingesetzte Ionische Flüssigkeit ([Py<sub>1,4</sub>]TfO) wird mit den Silanen in Konzentrationen von 0,05 M und 0,1 M gemischt. Hier ist bereits erkennbar, wie gering die Mischbarkeit der

Silane in den verschiedenen ILs sein kann. Das Verhalten der Silane wird in Abb. 4.1.4 erläutert. Das elektrochemische Verhalten von Silan A bei einer Konzentration von 0,05 M ist auf Gold und Kupfer verschieden. Während auf Gold (Abb. 4.1.4, a, schwarze Kurve, C1) ein verbreiteter Reduktionsprozess, der aus zwei Reaktionen bestehen könnte, etwa zwischen -2,0 V und -2,5 V auftritt, sind auf Kupfer zwei, deutlich voneinander getrennte Peaks zu erkennen (C1, C2, rote Kurve), die bei -1,75 V (C1) und -2,2 V (C2) auftreten.



**Abb. 4.1.4: Zykelvoltammogramme in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit verschiedenen Konzentrationen von a) Silan A, b) Silan B und c) Silan C auf Gold und Kupfer.**

Bei Erhöhung der Konzentration auf 0,1 M sind sowohl auf Gold (C1, grüne Kurve), als auch auf Kupfer (C1, blaue Kurve) nur ein Reduktionsprozess zu erkennen. Jedoch ist der Potentialbereich, in dem dieser Prozess auftritt mit denen bei geringerer Konzentration identisch, sodass die zwei Prozesse zu einem zusammengefasst sein könnten. Lediglich der Peak C1 (rote Kurve) auf Kupfer fällt bei Verdopplung der Konzentration weg.

Silan B in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  (Abb. 4.1.4, b) zeigt auf Gold (schwarze Kurve) einen deutlichen Reduktionspeak (C1), der bei 0,05 M deutlich ausgeprägter ist, als bei 0,1 M und über eine betragsmäßig höhere Stromdichte verfügt. Durch die höhere Konzentration sinkt die Stromdichte, was auf die Verringerung der Leitfähigkeit durch Zugabe des Silans

zurückzuführen sein kann. Auf Kupfer sind für 0,05 M und 0,1 M die Reduktionsprozesse nur durch Schultern mit geringer Stromdichte gekennzeichnet. Die Umsetzung dieses Silans scheint also auf Gold bevorzugt stattzufinden.

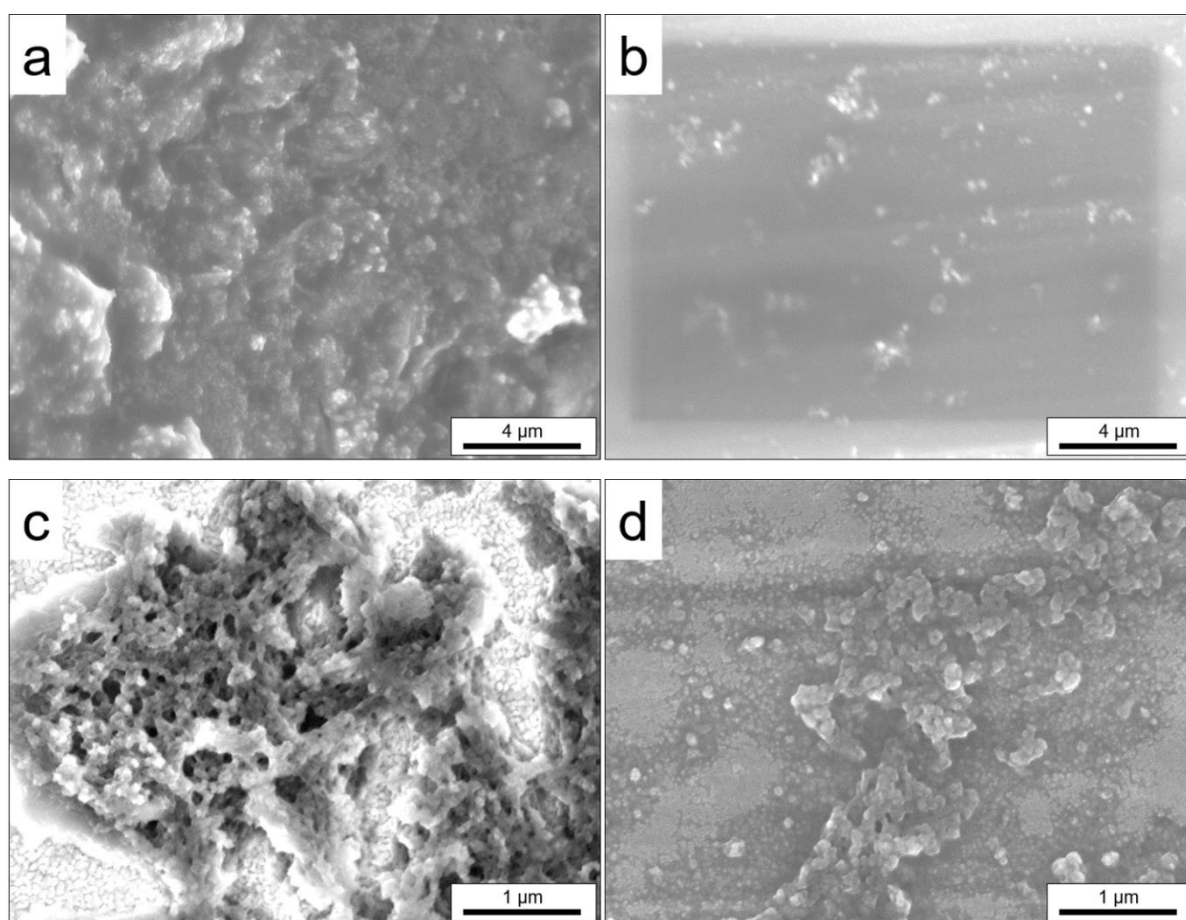
Für Silan C ist ein anderes elektrochemisches Verhalten in der IL festzustellen (Abb. 4.1.4, c). Bei niedrigen Konzentrationen (0,05 M) sind schwach ausgeprägte Reduktionsprozesse erkennbar, welche allerdings keine eindeutigen Peaks aufweisen (schwarze bzw. rote Kurve). Wird die Konzentration erhöht, so ist auf Gold ein deutlicher Reduktionspeak (C1, grüne Kurve) bei etwa -2,5 V erkennbar, welcher auf die Reduktion des Silans zurückzuführen ist. Auf Kupfer (blau) bilden sich zwei Prozesse aus, die bei -1,1 V (C1) und -1,8 V (C2) auftreten. Die Reduktion des Silans scheint auf Kupfer somit in zwei Stufen abzulaufen, wobei C1 analog zur Siliziumdarstellung mittels Siliziumtetrachlorid ( $\text{SiCl}_4$ ) als Präkursor über eine Unterpotentialabscheidung verfügen könnte, bei der vor der Massenabscheidung bereits Silizium abgeschieden wird [16, 56]. Für die elektrochemische Darstellung, welche in Kap. 4.1.2 näher erläutert wird, werden analog zu den Experimenten mit  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSI}$  die Potentiale der Reduktionsprozesse (i.d.R. C1) verwendet. Insgesamt liegen die Reduktionspeaks der Silane etwa im Bereich von etwa -1,8 V bis -2,5 V, dies entspricht in etwa den Potentialen, bei denen die Reduktion zu elementarem Silizium aus Siliziumtetrahalogeniden in ILs beobachtet werden kann [16, 56].

Für die elektrochemische Darstellung werden drei verschiedene Methoden angewendet. Zum einen die Chronoamperometrie, bei der ein konstantes Potential an die Arbeitselektrode angelegt wird, die Abscheidung über gepulste Potentiale, bei der i.d.R. ein Reduktionspotential und ein zweites Potential, bei dem keine Reaktion auftritt, in kurzen zeitlichen Abständen (z.B. je 0,5 s) angelegt werden. Zuletzt wird die Chronopotentiometrie verwendet, bei der kein konstantes Potential, sondern eine konstante Stromdichte eingestellt wird. Anhand der Zyklovoltammogramme ist nicht ersichtlich, ob es sich bei den Peaks um die Reduktion des verwendeten Silans zu elementarem Silizium handelt oder möglicherweise die Umsetzung in eine andere Konfiguration stattfindet. Dies muss mit den weiterführenden Analysen bestimmt werden.

#### **4.1.2 Rasterelektronenmikroskopische Studien zu Aminoorganosilanen**

Nachdem die Reduktionspotentiale in den verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten bestimmt worden sind, können elektrochemische Abscheideversuche durchgeführt werden. Neben den verwendeten Potentialen oder Stromdichten kann die Versuchszeit variiert werden. Zusätzlich hat sich die Reinigung der dargestellten Schichten als entscheidender Schritt zur weiteren Analyse erwiesen. Die besten Ergebnisse wurden bei Reinigung innerhalb der Handschuhbox mit Aceton oder Acetonitril erzielt. Dazu wird die elektrochemische Zelle nach dem

Abscheideversuch in der Handschuhbox demontiert und das Substrat mit dem jeweiligen Lösungsmittel gespült. Des Weiteren zeigte sich eine schnelle Oxidation der dargestellten Schichten bei Transfer in das Rasterelektronenmikroskop. Um dieses Problem möglichst zu minimieren, wird eine Vorrichtung konstruiert, in welcher die Probe nach dem Waschen eingebracht wird und welche unter Argonatmosphäre fest verschlossen werden kann. Diese Vorrichtung kann direkt ins REM eingebracht werden und minimiert die Zeit, in der die Probe Luftkontakt hat von einigen Minuten auf unter 10 s. Eine Abbildung dieser Vorrichtung ist im Anhang (I) zu finden. Diese Konstruktion wurde jedoch erst bei Untersuchungen zu den Silanen in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  eingesetzt, weshalb die Gehalte an Sauerstoff für Untersuchungen bei  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSI}$  deutlich höher sind.



**Abb. 4.1.5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Abscheidung aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSI}$  mit a) 0,1 M Silan A auf Au, b) auf Cu, c) 0,25 M Silan A auf Au und d) auf Cu.**

Zuerst sollen dargestellte Schichten aus Silan A in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSI}$  mittels REM und EDX analysiert werden. Die REM-Aufnahmen sind in Abb. 4.1.5 gezeigt. Die exakten Abscheidepotentiale werden vor jedem Versuch über CV ermittelt. Sie befinden sich alle im Bereich von C1 (Abb. 4.1.3, a). Aus einer 0,1 M Lösung auf Gold (Abb. 4.1.5, a) wurde ein Potential von -2,0 V für 2 h angelegt. Dabei bildet sich eine dünne, gelartige Schicht auf dem Substrat, die aus

anscheinend verbundenen Partikeln mit einem Durchmesser von etwa 300 nm besteht. Bei einer Darstellung mit identischer Konzentration auf Kupfer (b) mit einem Reduktionspotential von -1,85 V für 3 h ist keine mit dem Auge sichtbare Schicht auf dem Substrat zu erkennen. Im REM sind lediglich vereinzelte Partikel, identischer Größe, zu erkennen. Wird die Konzentration auf 0,25 M erhöht, entsteht bei einem Potential von -2,2 V für 2 h auf Gold eine augenscheinlich dünnere, gelartige, leicht graue Schicht, welche im REM die Gestalt agglomerierter Nanopartikel von etwa 100 nm Größe besitzt (c). Auf Kupfer ist durch Erhöhung der Konzentration und nach einer Abscheidung bei -2,05 V für 3 h eine sehr dünne graue Schicht zu erkennen, welche stellenweise aus agglomerierten Nanopartikeln mit einem Durchmesser von ebenfalls 100 nm besteht (d). Neben der identischen Partikelgröße, für die jeweilige Konzentration auf beiden Substraten fällt die gelartige Struktur auf Gold auf. Die Abscheidung von reinem Silizium ist i.d.R. von gräulicher oder schwarzer Gestalt, wie es annähernd auf dem Kupfersubstrat bei erhöhter Konzentration zu erkennen ist. Die Entstehung der Struktur auf Gold könnte darauf hindeuten, dass die Silane nicht zu elementarem Silizium reduziert werden, sondern sich möglicherweise ein Siliziumpolymer gebildet haben könnte. Als Hinweis auf die Zusammensetzung der Strukturen wird eine EDX-Analyse durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1-1 aufgeführt. Alle Angaben sind dabei in Atom-%.

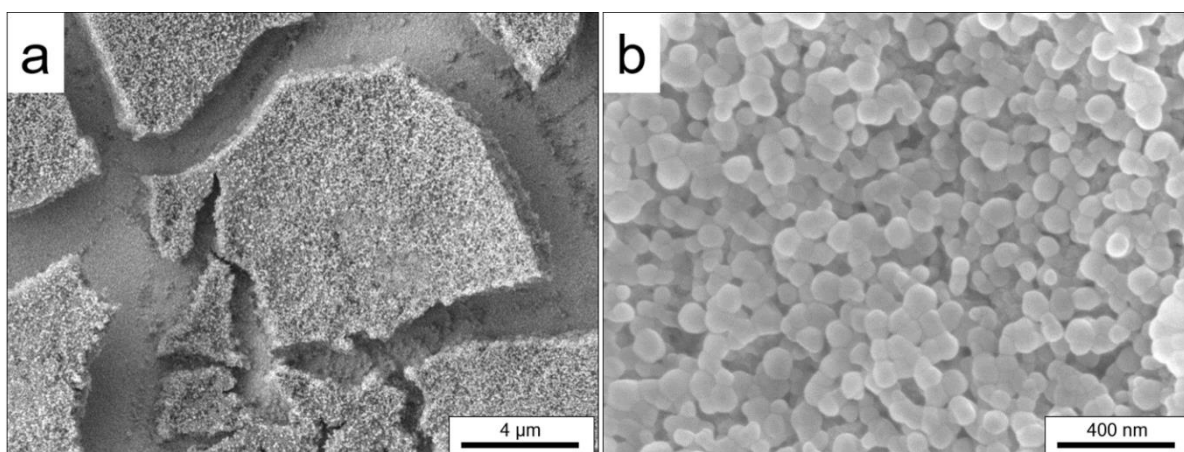
**Tabelle 4.1-1: EDX-Analyse der Abscheidungen aus [Py<sub>1,4</sub>]TFSI mit Silan A (Abb. 4.1.5) in Atom-%.**

Element	0,1 M – Au (a)	0,1 M – Cu (b)	0,25 M – Au (c)	0,25 M – Cu (d)
C	18	32	k. A.	13
N	k. A.	3	k. A.	k. A.
O	42	10	69	16
F	8	6	k. A.	3
Si	28	0,5	24	1
S	4	5	k. A.	3
Au	k. A.	x	7	x
Cu	x	43,5	x	64

Die vorliegenden Ergebnisse legen nahe, dass die elektrochemische Darstellung aus Silan A auf Gold zu deutlich höheren Siliziumanteilen führt als auf Kupfer. Die hohen Gehalte an Sauerstoff auf den Goldproben weisen auf eine Oxidation der entstandenen Schicht hin,



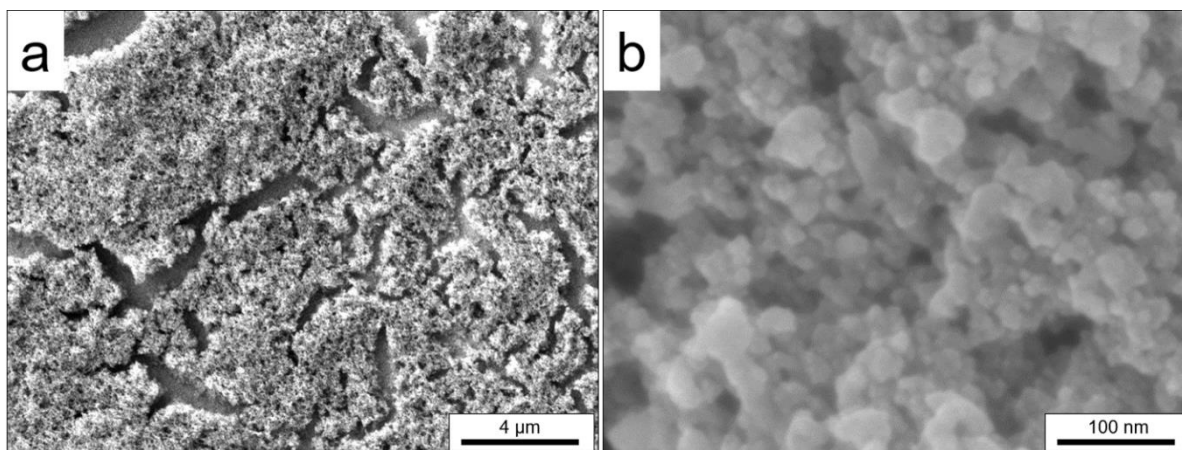
welche aus  $\text{SiO}_x$  bestehen könnte. Die Anteile an Schwefel und Fluor können dabei Resten der IL zugeordnet werden, welche nicht vollständig von der Probe entfernt werden konnten. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass ionische Flüssigkeit in der abgeschiedenen Schicht eingeschlossen wird und somit nicht durch die Reinigung gelöst wird. Bei Kohlenstoff kann anhand der EDX-Analyse nicht eindeutig geklärt werden, ob es sich um Reste der IL oder aus dem Silan handelt. Sofern der Nachweis von Gold oder Kupfer vorhanden ist, weist dies auf das Substrat hin, weshalb aufgrund der Eindringtiefe des Elektronenstrahls auf eine dünne Schicht geschlossen werden kann. Für Kupfer kann der Sauerstoffgehalt zusätzlich auf eine Oxidation des Substrates selbst hindeuten.



**Abb. 4.1.6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Abscheidung aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSI}$  mit 0,25 M Silan B auf Au mit a)  $21\text{ }\mu\text{m} \times 16\text{ }\mu\text{m}$  und b)  $2,1\text{ }\mu\text{m} \times 1,6\text{ }\mu\text{m}$ .**

Um einen Vergleich zwischen den Silanen herstellen zu können, werden auch Silan B und C in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSI}$  untersucht. Auffällig ist dabei, dass für Silan B aus einer 0,1 M Lösung sowohl auf Gold als auch auf Kupfer keine Abscheidung erhalten werden kann. Für eine 0,25 M Lösung ist dies nur auf einem Goldsubstrat möglich. Die entstandene Schicht ist in Abb. 4.1.6 dargestellt.

Die Synthese dieser Schicht erfolgte bei einem Potential von  $-2,4\text{ V}$  für 2 h (Abb. 4.1.3, b, C1, grüne Kurve). Nach der Reinigung ist eine gräuliche Schicht auf dem Substrat zu erkennen, welche durch den Transport ins REM „weiß“ wird und damit auf eine Oxidation der Abscheidung hindeutet. Bei näherer Betrachtung besteht die Schicht aus Inseln (a), welche bei Vergrößerung (b) aus Nanopartikeln zusammengesetzt sind, die einen Durchmesser von etwa  $100\text{ nm}$  aufweisen. Bei diesen Partikeln handelt es sich um oxidierte Siliziumnanopartikel, deren Gestalt mit denen, die bereits aus  $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSI}$  dargestellt werden konnten, nahezu identisch ist [56].



**Abb. 4.1.7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Abscheidung aus [Py<sub>1,4</sub>]TFSI mit 0,25 M Silan C auf Au mit a) 21 µm x 16 µm und b) 0,53 µm x 0,4 µm.**

Für Silan C gelten identische Bedingungen wie für Silan B. Eine Abscheidung aus 0,1 M Lösung ist für beide Substrate nicht möglich. Lediglich auf Gold, mit einer Konzentration von 0,25 M, kann eine Abscheidung bei -2,7 V für 2 h (Abb. 4.1.3, c, C1, grüne Kurve) erhalten werden. Diese Schichten sind in Abb. 4.1.7 aufgeführt. Ein inselartiger Film (a) ist auch für dieses Silan deutlich zu erkennen, der ebenfalls Ähnlichkeit mit Siliziumabscheidungen aufweist, welche aus Siliziumtetrachlorid in [Py<sub>1,4</sub>]TFSI erzeugt werden können [56]. In Abb. 4.1.7, b sind Partikel mit einem Durchmesser von 20 bis 30 nm zu erkennen. Der strukturelle Unterschied zwischen Silan B und C scheint dabei für eine Veränderung der Partikelgröße zu sorgen. Zum Verständnis der Zusammensetzung dieser Strukturen werden EDX-Analysen angefertigt, welche in Tabelle 4.1-2 aufgeführt sind.

Tabelle 4.1-2 zeigt, aus welchen Elementen die Schichten bestehen. Der Anteil an Silizium ist bei der Gewinnung aus Silan B deutlich höher als bei Silan C (31 zu 19 Atom-%). Der relativ hohe Anteil an Sauerstoff, von etwa 50 %, deutet auf eine Oxidation dieser Schichten hin. Der Anteil an Fluor kann auf Überreste oder Zersetzungsprodukte der Ionischen Flüssigkeit hindeuten, wobei der Kohlenstoffgehalt zu gering ist, um auf IL-Reste des Kations hinzuweisen, wahrscheinlicher ist die Zersetzung des Anions der Ionischen Flüssigkeit. Die geringen Anteile an Gold, welche dem Substrat zuzuordnen sind, weisen auf eine deckende Schicht hin. Im Vergleich mit Schichten aus Silan A (Tabelle 4.1-1) lassen sich Ähnlichkeiten feststellen. So sind die Gehalte an Silizium annähernd identisch, ebenso wie die von Sauerstoff und Gold. Lediglich der Anteil an Kohlenstoff ist aus Silan A deutlich höher, was auf die vernetzte Struktur aus den REM-Aufnahmen (Abb. 4.1.6) und damit auf die Struktur der Silane selbst zurückzuführen ist. Von Bedeutung ist der Anteil an Silizium, der sich für alle Silane etwa im Bereich von 20 bis 30 Atom-% befindet. Die Ergebnisse zeigen trotz des hohen Sauerstoffgehaltes durch Luftkontakt, dass die Ionische Flüssigkeit [Py<sub>1,4</sub>]TFSI grundsätzlich

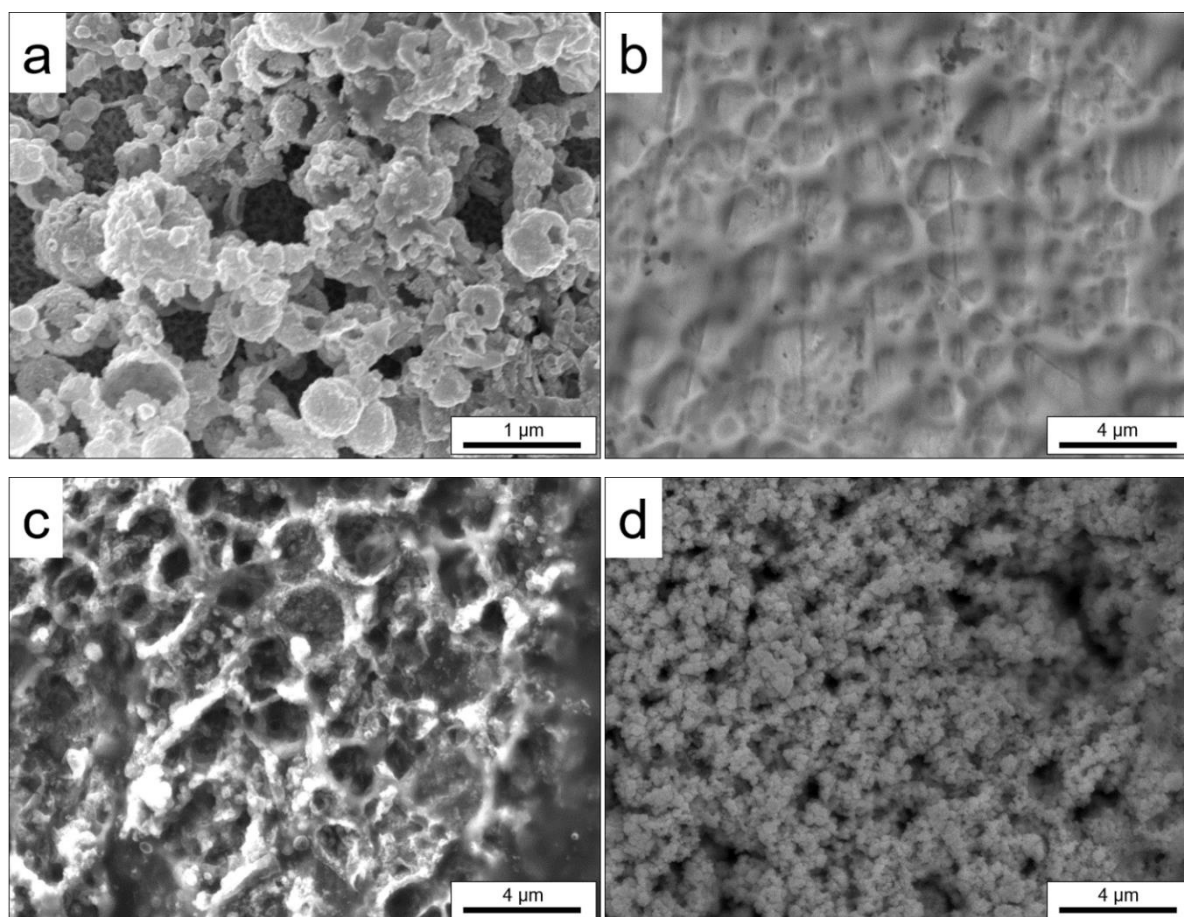
für eine Abscheidung geeignet ist. Neben der ähnlichen Zusammensetzung, muss noch die Größe der Partikel betrachtet werden. Diese ist für Silan A (100 bis 300 nm) und B (etwa 100 nm) deutlich größer als für Silan C (20 bis 30 nm).

**Tabelle 4.1-2: EDX-Analyse der Abscheidungen aus [Py<sub>1,4</sub>]TFSI mit Silan B (Abb. 4.1.6) und C (Abb. 4.1.7) in Atom-%.**

Element	Silan B	Silan C
	0,25 M – Au	0,25 M – Au
C	3	8
N	k. A.	4
O	54	49
F	5	10
Si	31	19
S	2	1
Au	5	9

Aus diesem Grund wird als als nächste IL [Py<sub>1,4</sub>]TfO eingesetzt, um das Abscheideverhalten mit dem aus [Py<sub>1,4</sub>]TFSI zu vergleichen. Im ersten Schritt wird Silan A in den Konzentrationen 0,05 M und 0,1 M betrachtet. Eine Abscheidung bei einem konstanten Potential führte, auch bei Variation der Versuchsdauer, zu keinen deckenden Schichten auf den Substraten (Au und Cu), weshalb eine Darstellung über eine konstante Stromdichte realisiert worden ist. Es zeigt sich allerdings, dass die Versuchsdauer erhöht werden muss, um messbare und reproduzierbare Strukturen zu erhalten. Auf Gold (Abb. 4.1.8, a) wird daher eine Stromdichte von 0,02 mA cm<sup>-2</sup> für 16 h verwendet. Das korrespondierende Potential befindet sich im Bereich des Reduktionsprozesses C1 (Abb. 4.1.4, a, C1, schwarze Kurve), also etwa zwischen -2,0 V und -2,5 V über die gesamte Versuchsdauer, weshalb eine Zersetzung des Elektrolyten ausgeschlossen werden kann. Die entstandene Schicht besteht aus agglomerierten Partikeln, mit einem Durchmesser von etwa 500 nm bis 1 µm, welche zumindest stellenweise hohl zu sein scheinen oder über Öffnungen verfügen. Zwischen diesen sind Hohlräume zu erkennen, wobei ihre Oberfläche rau erscheint. Auf Kupfer ist ein anderes Verhalten zu beobachten. Da Schichten bereits bei geringeren Versuchszeiten erzielt werden können, wird der Einfluss der Abscheidendauer untersucht. Zur Darstellung ist eine Stromdichte von 0,03 mA cm<sup>-2</sup> erforderlich. Das zugehörige Potential variiert dabei im Bereich von etwa -2,5 V und -1,5 V,

befindet sich somit im Bereich der beiden Reduktionsprozesse C1 und C2 (Abb. 4.1.4, a, rot). Die in Abb. 4.1.8, b abgebildete Struktur wurde durch eine achtstündige Abscheidung gewonnen und weist eine vernetzte, polymerartige Struktur auf. Sie besteht nicht aus einzelnen Partikeln, sondern scheint eine glatte Oberfläche zu besitzen. Wird die Abscheidendauer von 8 h auf 20 h erhöht (c), bilden sich vergleichbare, polymerartige Strukturen aus, welche jedoch zumindest stellenweise aus Nanopartikeln zu bestehen scheinen. Diese Gebilde erinnern entfernt an makroporöse Strukturen aus Germanium [126], Silizium [127] oder Poly(para-phenylen) [128], welche über Template aus Ionischen Flüssigkeiten hergestellt werden können.



**Abb. 4.1.8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Abscheidung aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,05 M Silan A, a) auf Au für 16 h, b) auf Cu für 8 h, c) auf Cu für 20 h und d) auf Cu für 20 h, gemessen mit STEM.**

Diese Schichten sind auf die spinodale Entmischung der Ionischen Flüssigkeit mit dem enthaltenden Silan unter Potentialkontrolle bzw. Stromfluss zurückzuführen [129]. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes entstehen kreisförmige Tropfen, welche mit Hilfe eines Lichtmikroskops sichtbar gemacht werden können [129]. Diese Tropfen sind auf eine nicht vollständige Entmischung zurückzuführen, da ihre Größe mit zunehmender Versuchsdauer

zunimmt und eine teilweise makroporöse Größe, bis etwa 500  $\mu\text{m}$ , annimmt [129]. Eine Analyse der Zusammensetzung dieser Tropfen und des Hintergrundes, also der zweiten Phase im Elektrolyten mit Raman-Spektroskopie zeigt eindeutig, dass der Si-N-Peak im Raman-Spektrum, der durch die Anwesenheit des Silans bedingt ist, fehlt [129]. In der zweiten Phase, also dem Hintergrund, ist dieser jedoch vorhanden, wodurch die Anwesenheit einer silanreichen und einer silanarmen Phase bewiesen ist [129]. Nach der Entmischung findet durch die angelegte Stromdichte (bzw. das Potential) eine elektrochemische Reduktion des Silans aus der silanreichen Phase statt [129]. Die so hergestellten Strukturen weisen genau diese, durch die Entmischung bedingte Struktur auf, wobei die Hohlräume auf die silanarme Phase zurückzuführen sind, in der keine weitere Reduktion stattfindet, wohingegen die Abscheidung der netzwerkartigen Strukturen durch die silanreiche Phase induziert wird [129].

**Tabelle 4.1-3: EDX-Analyse der Abscheidungen aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,05 M Silan A (Abb. 4.1.8) in Atom-%.**

Element	Auf Au für 16 (a)	Auf Cu für 8 h (b)	Auf Cu für 20 h (c)	Auf Cu für 45 h (d)
C	33	53	34	k. A.
N	11	15	12	k. A.
O	16	5	10	k. A.
F	2	2	4	k. A.
Si	11	14	18	17
S	k. A.	k. A.	1	k. A.
Au	27	x	x	x
Cu	x	11	21	80

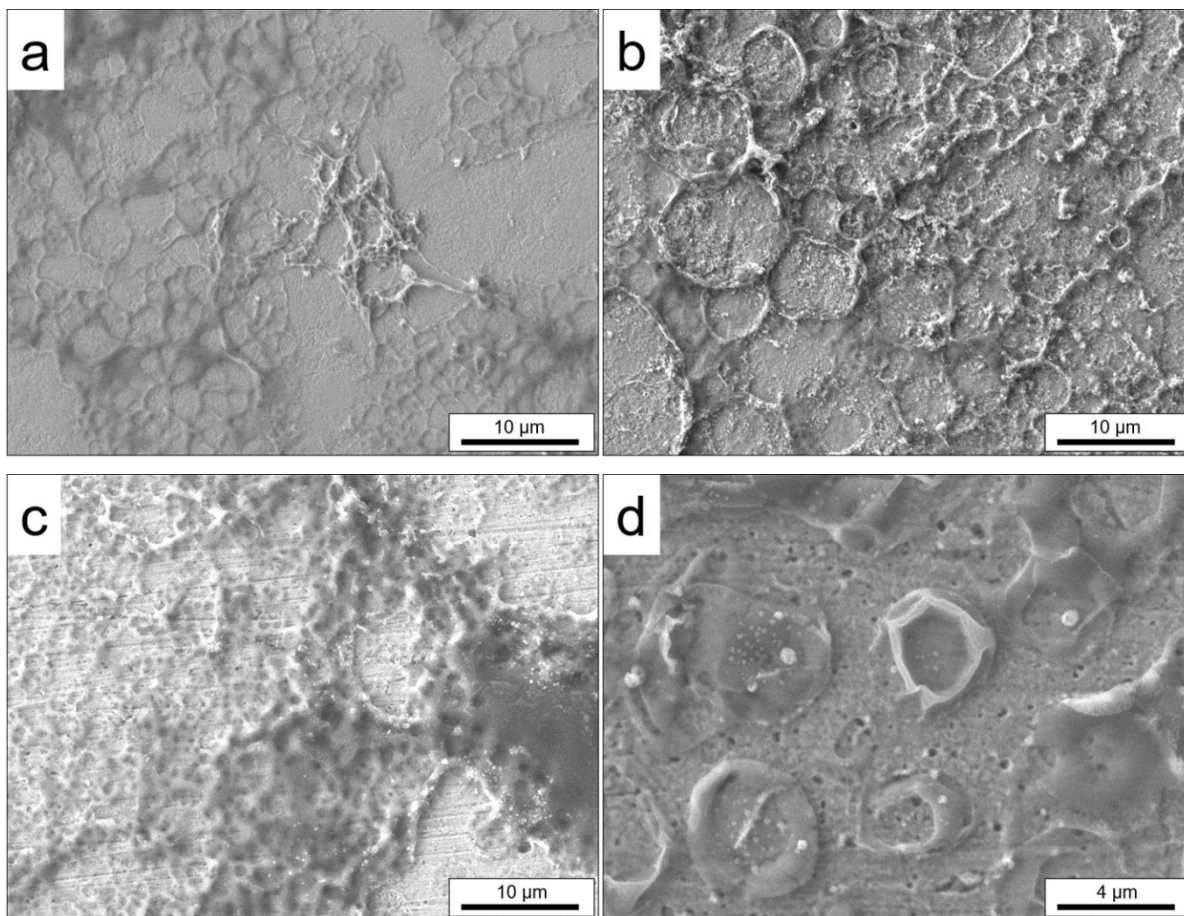
Bei der elektrochemischen Darstellung von Silizium aus Ionischen Flüssigkeiten sind Legierungsbildungen mit Gold- und Kupfersubstraten bekannt [16]. Daher werden Experimente auf hochorientiertem pyrolytischem Graphit (engl. *highly ordered pyrolytic graphite*, HOPG) durchgeführt (s. Anhang (II)), da Kohlenstoff dafür bekannt ist, keine Legierungen auszubilden. Ähnliche Strukturen wie in Abb. 4.1.8, b und c können auch auf HOPG erhalten werden, weshalb ein durch Legierungsbildung induzierter Effekt ausgeschlossen werden kann [129]. In Abb. 4.1.8, d ist eine Schicht nach einer Abscheidung mit  $0,03 \text{ mA cm}^{-2}$  für 45 h mit STEM untersucht worden. Da für STEM-Messungen sehr dünne Proben erforderlich sind, wird die Abscheidung nicht auf einem herkömmlichen Kupfersubstrat,

sondern einem aus Kupfer bestehenden TEM-Netz (Cu-Netzchen, hexagonal, 360mesh, Plano GmbH, Wetzlar, Deutschland) durchgeführt, welches in die Teflon®-Zelle eingebaut wird. Die Struktur ist mit der auf Gold (Abb. 4.1.8, a) vergleichbar. Eine vernetzte Struktur ist nicht zu erkennen, was jedoch durch das Substrat bedingt sein kann. Hier handelt es sich um ein Netz mit hexagonaler Struktur, mit einem Durchmesser von 3 mm. Die Tropfenbildung, welche zur Entstehung der Netzwerkstruktur führt, ist auf den Substraten noch nicht völlig verstanden, somit könnte in diesem Fall durch eine unterschiedliche Benetzung der Oberfläche ein anderes Adsorptionsverhalten auftreten, das wiederum die Entstehung der Tropfen, also die Entmischung des Elektrolyten, verhindert.

Zur Identifizierung dieser hergestellten Schichten werden EDX-Analysen angefertigt, deren Ergebnisse in Tabelle 4.1-3 aufgeführt sind. Erkennbar sind im Vergleich mit  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSI}$  etwas geringere Siliziumgehalte (max. 18 gegenüber 28 Atom-%), jedoch ist die allgemeine Zusammensetzung eine völlig andere. Der Anteil an Sauerstoff ist deutlich niedriger (max. 16 gegenüber 69 Atom-%). Die abgeschiedene Schicht scheint also, durch die Verwendung des Probentransfersystems (s. Anhang (I)), deutlich weniger oxidiert zu sein, somit lässt sich ein besserer Eindruck von der Zusammensetzung der Strukturen gewinnen. Auffällig sind die relativ hohen Gehalte an Kohlenstoff, die zwischen etwa 30 und 50 % der Probe ausmachen. Durch die geringen Anteile an Fluor und Schwefel können Überreste bzw. Zersetzungsprodukte der Ionischen Flüssigkeit ausgeschlossen werden. Da die Silane Kohlenstoff und Stickstoff, der ebenfalls mit etwa 15 Atom-% in den Proben zu finden ist, beinhalten, können diese Elemente wahrscheinlich auf den Präkursor zurückgeführt werden. Die Messung mittels STEM (d) zeigt durch die sehr dünne Schicht einen sehr hohen Anteil an Kupfer, der durch die Struktur des Substrates bedingt ist. Die Ergebnisse zeigen insgesamt die Synthese von Strukturen, welche hauptsächlich aus den Elementen Silizium, Kohlenstoff und Stickstoff aufgebaut sind.

Um den Einfluss der Konzentration genauer zu untersuchen, werden die Konzentration von Silan A in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf 0,1 M erhöht und Abscheidungen auf Gold und Kupfer durchgeführt. Die Untersuchungen bei erhöhter Konzentration von Silan A weisen sowohl auf Gold (Abb. 4.1.9, a und b), als auch auf Kupfer (c, d) vernetzte Strukturen auf, die jenen auf Kupfer bei geringerer Konzentration ähneln (Abb. 4.1.8, b und c). Jedoch scheint die Erhöhung der Konzentration die Entmischung unter Stromfluss mit anschließender Reduktion des Silans auch auf Gold zu ermöglichen, welche bei 0,05 M nicht auftritt. Die Größe dieser Strukturen entspricht in etwa der Größe, in der eine Entmischung der Ionischen Flüssigkeit und des Silans auftritt und kann bis zu mehreren hundert Mikrometern annehmen [129]. Für alle gewonnenen Strukturen wird eine konstante Stromdichte verwendet, da die Abscheidung über ein

konstantes oder ein gepulstes Potential, unabhängig von der Versuchsdauer, zu keinen flächendeckenden Schichten auf den Substraten führt.



**Abb. 4.1.9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Abscheidung aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,1 M Silan A, a) auf Au für 2 h, b) auf Au für 16 h, c) auf Cu für 16 h bei  $0,07 \text{ mA cm}^{-2}$  und d) auf Cu für 16 h bei  $0,05 \text{ mA cm}^{-2}$ .**

Bei Abscheidungen über ein konstantes Potential sinkt der Stromfluss i.d.R. kurz nach Beginn ab und nähert sich einem bestimmten Wert an. Wird der Strom kontrolliert, so wird das Potential gegen die Zeit aufgenommen und variiert dabei im Bereich einiger hundert mV. Die zykelvoltammetrischen Untersuchungen haben teilweise breite Reduktionspeaks ergeben, deshalb wird der Strom so gewählt, dass das gemessene Potential genau im Bereich dieser Reduktionsprozesse liegt. Die Analyse der Zusammensetzung dieser Netzwerkstrukturen mit EDX ist in Tabelle 4.1-4 aufgeführt.

Die Zusammensetzung der hergestellten Strukturen ist dabei der aus 0,05 M Lösung sehr ähnlich (Tabelle 4.1-3). Die Gehalte an Kohlenstoff, die sich im Bereich von etwa 20 bis 50 Atom-% befinden, sind dabei, gegenüber 30 bis 50 Atom-% für 0,05 M Lösung, vergleichbar. Der Anteil an Stickstoff ist, ebenso wie der von Kohlenstoff, auf Gold niedriger

als auf Kupfer, jedoch nahezu identisch zur niedrigeren Konzentration. Auf Gold ist durch die Verwendung von zwei verschiedenen Versuchszeiten festzustellen, dass der Anteil an Silizium mit zunehmender Dauer ansteigt (5 gegenüber 19 Atom-%). Auffällig ist, dass die Si-Gehalte bei einer Abscheidung aus einer höher konzentrierten Lösung etwas niedriger sind. Dies soll aufgrund der unterschiedlichen Versuchsdauern nicht überinterpretiert werden. Jedoch könnte dies darauf hindeuten, dass die Reduktion des Silans aus der silanreichen Phase des entmischten Elektrolyten bei den hier gewählten Stromdichten bevorzugt abläuft. Zusätzlich wird deutlich, dass eine längere Versuchsdauer (s. Gold, Abb. 4.1.9, a und b) den Anteil an Silizium in der abgeschiedenen Schicht deutlich erhöht. Jedoch scheint der Gehalt ein Maximum zu erreichen, welches nicht überschritten wird.

**Tabelle 4.1-4: EDX-Analyse der Abscheidungen aus [Py<sub>1,4</sub>]TfO mit 0,1 M Silan A (Abb. 4.1.9) in Atom-%.**

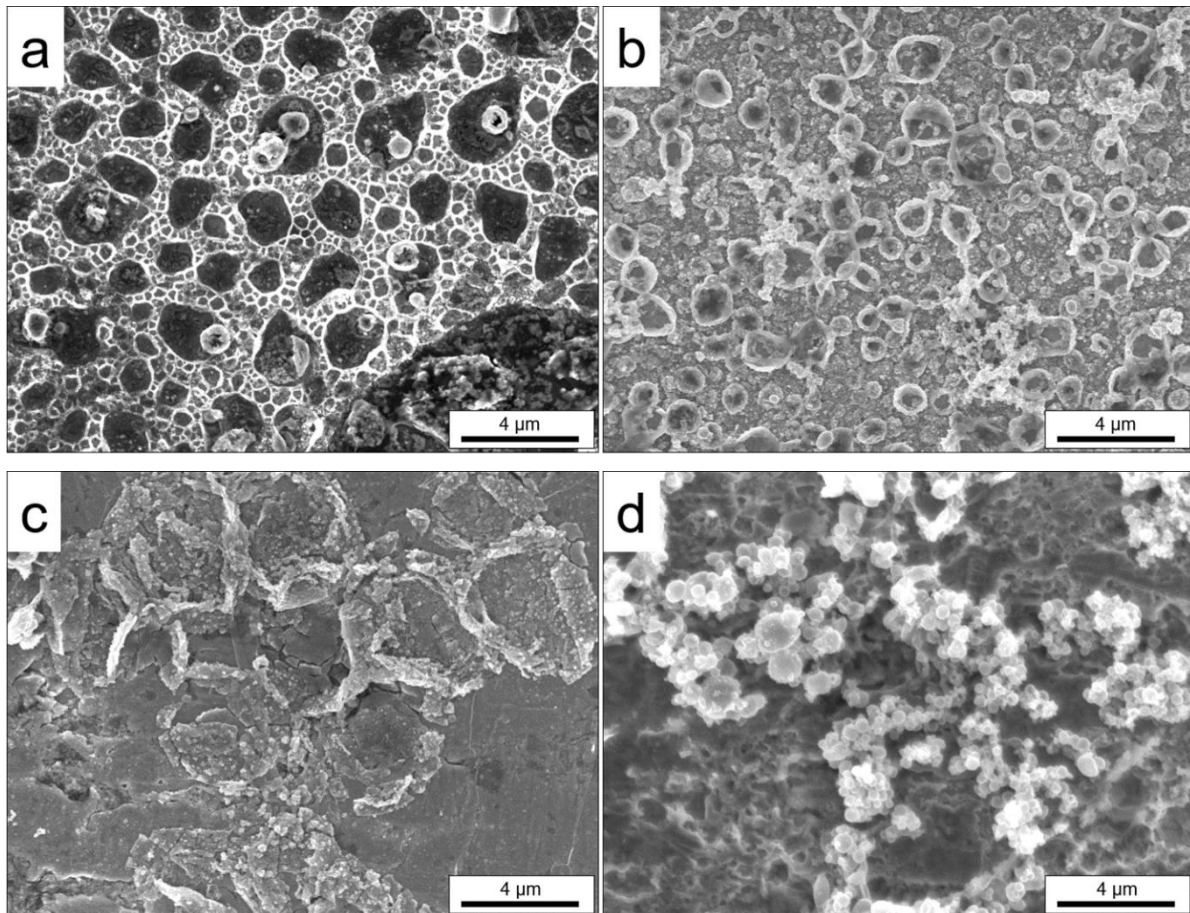
Element	Auf Au für 2 h (a)	Auf Au für 16 h (b)	Auf Cu für 16 h (c)	Auf Cu für 16 h (d)
			bei 0,07 mA cm <sup>-2</sup>	bei 0,05 mA cm <sup>-2</sup>
C	22	34	48	39
N	4	9	14	16
O	12	16	5	7
F	3	2	1	2
Si	5	19	12	10
S	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
Au	54	20	x	x
Cu	x	x	20	26

Das Verhalten von Silan A ist in den eingesetzten ionischen Flüssigkeiten völlig unterschiedlich. Während in [Py<sub>1,4</sub>]FSI keine Abscheidung erhalten werden kann, bilden sich in [Py<sub>1,4</sub>]TFSI Strukturen aus Nanopartikeln aus, welche jedoch zumindest teilweise in einer gelartigen Schicht eingelagert zu sein scheinen. [Py<sub>1,4</sub>]TfO hingegen bildet eindeutige, netzwerkartige Strukturen aus, welche auf die Entstehung eines Siliziumpolymers hindeuten könnten und auf die Entmischung des Elektrolyten durch das Anlegen einer äußeren Spannung bzw. eines äußeren Stromflusses zurückzuführen sind [129].

Im Folgenden sollen nun Schichten charakterisiert werden, die aus Silan B in [Py<sub>1,4</sub>]TfO dargestellt werden konnten. Zunächst wird dabei, analog zu Silan A, eine Konzentration von



0,05 M eingesetzt. Verschiedene Gefüge auf Gold und Kupfer können abgeschieden und mittels REM abgebildet werden (Abb. 4.1.10). Ähnlich zu Silan A bei einer Konzentration von 0,1 M (Abb. 4.1.9), sind Netzwerkstrukturen erkennbar, die wieder auf die Entmischung des Elektrolyten zurückzuführen sind [129]. Eine Abscheidung auf Gold bei gepulsten Potentialen (Abb. 4.1.10, a) von -2,0 V und +0,2 V (jeweils 0,5 s) für 3 h (entspricht C1 (schwarze Kurve) in Abb. 4.1.4, b) ergibt eine annähernd gleichmäßige, wabenartige Struktur, die stark an bekannte makroporöse Strukturen erinnert [126, 127].



**Abb. 4.1.10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Abscheidung aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,05 M Silan B a) auf Au für 3 h, b) auf Au für 16 h, auf Cu für 16 h bei  $0,03 \text{ mA cm}^{-2}$  c) Randbereich und d) Zentrumsbereich.**

Trotz des gleichmäßigen Aufbaus sind neben Wabenstruktur einige Partikel der zu erkennen. Wird statt gepulster Potentiale eine konstante Stromdichte von  $0,02 \text{ mA cm}^{-2}$  für 16 h angelegt, so ist eine andere Struktur zu erkennen (Abb. 4.1.10, b). Diese Struktur besteht aus runden, hohl wirkenden Partikeln mit einem Durchmesser von etwa einem Mikrometer. Darunter scheint sich eine Schicht aus Partikeln zu befinden. Obwohl diese Abscheidung eine abweichende Gestalt aufweist, kann sie dennoch auf eine Entmischung des Elektrolyten zurückgeführt werden [129]. Diese scheint hier eine andere Form anzunehmen als bei der

Darstellung über gepulste Potentiale, weshalb sich die Struktur der hergestellten Strukturen unterscheidet. Wird Kupfer als Substrat eingesetzt, findet keine flächendeckende Reduktion des Silans statt. Es kann nur eine dünne Schicht erhalten werden, welche in zwei verschiedene Formen zu unterteilen ist. Dabei sind zum Teil Ansätze für die Ausbildung von wabenartigen Strukturen zu erkennen (Abb. 4.1.10, c), welche aus einzelnen Nanopartikeln zu bestehen scheinen. Zum anderen ist eine aus zwei verschiedenen Schichten bestehende Struktur erkennbar (d). Diese besteht im Untergrund aus zusammenhängenden Gefügen, welche zumindest teilweise an Netzwerkstrukturen erinnern. Darüber hat sich eine Schicht aus bis zu 1  $\mu\text{m}$  großen Partikeln gebildet. Das Verhalten des Silans B auf Gold und Kupfer ist dabei deutlich voneinander zu unterscheiden.

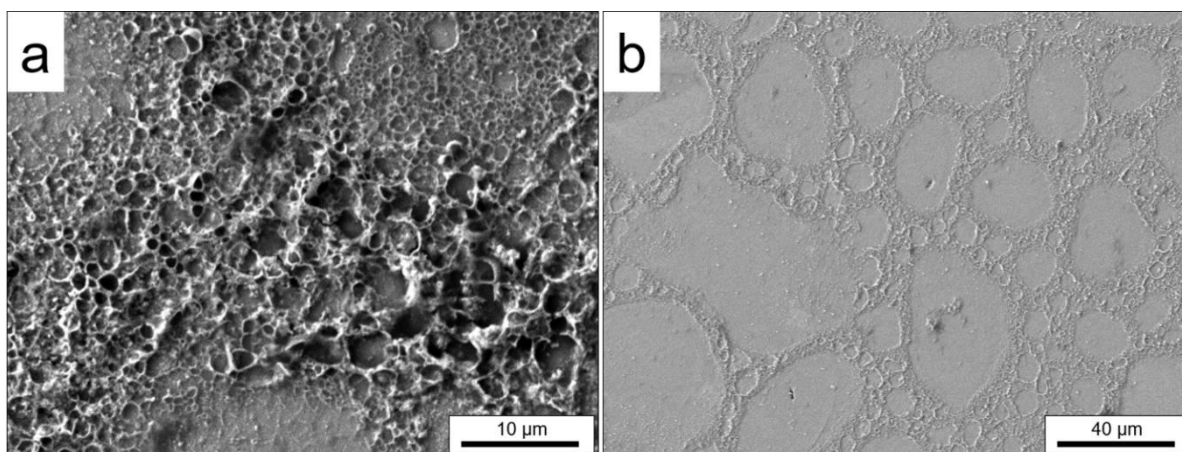
**Tabelle 4.1-5: EDX-Analyse der Abscheidungen aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,05 M Silan B (Abb. 4.1.10) in Atom-%.**

Element	Auf Au für 3 h (a)	Auf Au für 16 h (b)	Auf Cu für 16 h (c)	Auf Cu für 16 h (d)
			bei 0,03 mA cm <sup>-2</sup>	bei 0,03 mA cm <sup>-2</sup>
C	33	16	5	8
N	7	3	k. A.	k. A.
O	15	32	6	8
F	7	k. A.	3	2
Si	6	17	5	6
S	k. A.	k. A.	k. A.	1
Au	32	32	x	x
Cu	x	x	81	71

Im Gegensatz zu Silan A bei einer Konzentration von 0,05 M scheint die Reduktion des Silans, welche an eine Entmischung des Elektrolyten gekoppelt ist, auf Gold bevorzugt abzulaufen. Dies könnte auf die Strukturformel der beiden Silane zurückzuführen sein, die in einem unterschiedlichen Adsorptionsverhalten auf den Substraten resultiert. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass sich das Grenzflächenverhalten der ionischen Flüssigkeit, welche aus Solvatationsschichten besteht [117, 130] unter Zugabe der beiden Silane auf den jeweiligen Elektroden (Gold und Kupfer) unterscheidet.

Die Zusammensetzung der in Abb. 4.1.10 gezeigten Strukturen ist in Tabelle 4.1-5 zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass die Abscheidung auf Gold und Kupfer völlig

verschiedene Zusammensetzungen ergibt. Anhand des hohen Anteils an Kupfer, in den beiden Messungen (c, d) ist ersichtlich, wie dünn diese Schichten sind. Der Anteil an Silizium ist dabei nach 3 stündiger Abscheidung auf Gold so hoch wie auf Kupfer nach 16 h. Aufgrund des hohen Sauerstoffanteils kann von einer Oxidation der Schichten ausgegangen werden. Auffällig ist, dass auf Gold nach der Abscheidung über gepulste Potentiale ein niedrigerer Siliziumgehalt, bei höheren Gehalten an Kohlenstoff und Stickstoff sowie einem niedrigeren Anteil an Sauerstoff im Vergleich zur Herstellung über eine konstante Stromdichte ergibt. Auf Gold scheint neben der veränderten Struktur auch die Zusammensetzung der Abscheidung über die Reaktionszeit sowie die Wahl des Darstellungsverfahrens beeinflusst zu werden. Daraus lässt sich schließen, dass eine Entmischung des Elektrolyten sowohl für gepulste Potentiale, als auch für eine konstante Stromdichte auftritt, sich jedoch die Form der silanreichen und silanarmen Phase unterscheidet, was wiederum zu einer veränderten Reduktion aus der jeweiligen silanreichen Phase führen könnte, wodurch Gestalt und Zusammensetzung der Abscheidung voneinander abweichen.



**Abb. 4.1.11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Abscheidung aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,1 M Silan B, a) auf Au bei  $0,07 \text{ mA cm}^{-2}$  für 3 h und b) auf Au bei  $0,05 \text{ mA cm}^{-2}$  für 3 h.**

Wird die Konzentration von Silan B auf 0,1 M erhöht, so sind lediglich auf Gold Schichten zu sehen, welche in Abb. 4.1.11 abgebildet sind. Auf Kupfer konnte über keine der bereits angewendeten Methoden eine Abscheidung erhalten werden. Somit ist ersichtlich, dass die Darstellung auf Kupfer, welche bei einer Konzentration von 0,05 M nur zu sehr dünnen Schichten führt, sich bei Konzentrationserhöhung noch verschlechtert. Damit unterscheidet sich Silan B insofern von Silan A, dass bei Variation der Konzentration keine Abscheidung mehr möglich ist. In Silan A war es für beide Fälle möglich, Schichten abzuscheiden, die sich zwar unterscheiden, aber jedoch von ihrer Art her ähnlich sind. Die Abscheidungen (Abb. 4.1.11) auf Gold sind nicht flächendeckend und weisen nur an einigen Stellen des Substrates

Strukturen auf. So ist für eine Stromdichte von  $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$  (a) eine unregelmäßige, aber dennoch vernetzte Struktur zu erkennen, die der aus  $0,05 \text{ M}$  Lösung erhaltene Struktur ähnelt, jedoch weit weniger einheitlich ist. Wird die Stromdichte auf  $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$  (b) verringert, ist eine sehr dünne Schicht zu erkennen, welche wabenartige Gestalt besitzt. Diese Strukturen sind jedoch weit größer (20 bis  $40 \mu\text{m}$  Durchmesser) als bei höherer Stromdichte oder für eine geringere Konzentration an Silan B. Die Analyse dieser Strukturen ist in Tabelle 4.1-6 aufgetragen.

**Tabelle 4.1-6: EDX-Analyse der Abscheidungen aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit  $0,1 \text{ M}$  Silan B (Abb. 4.1.11) auf Gold in Atom-%.**

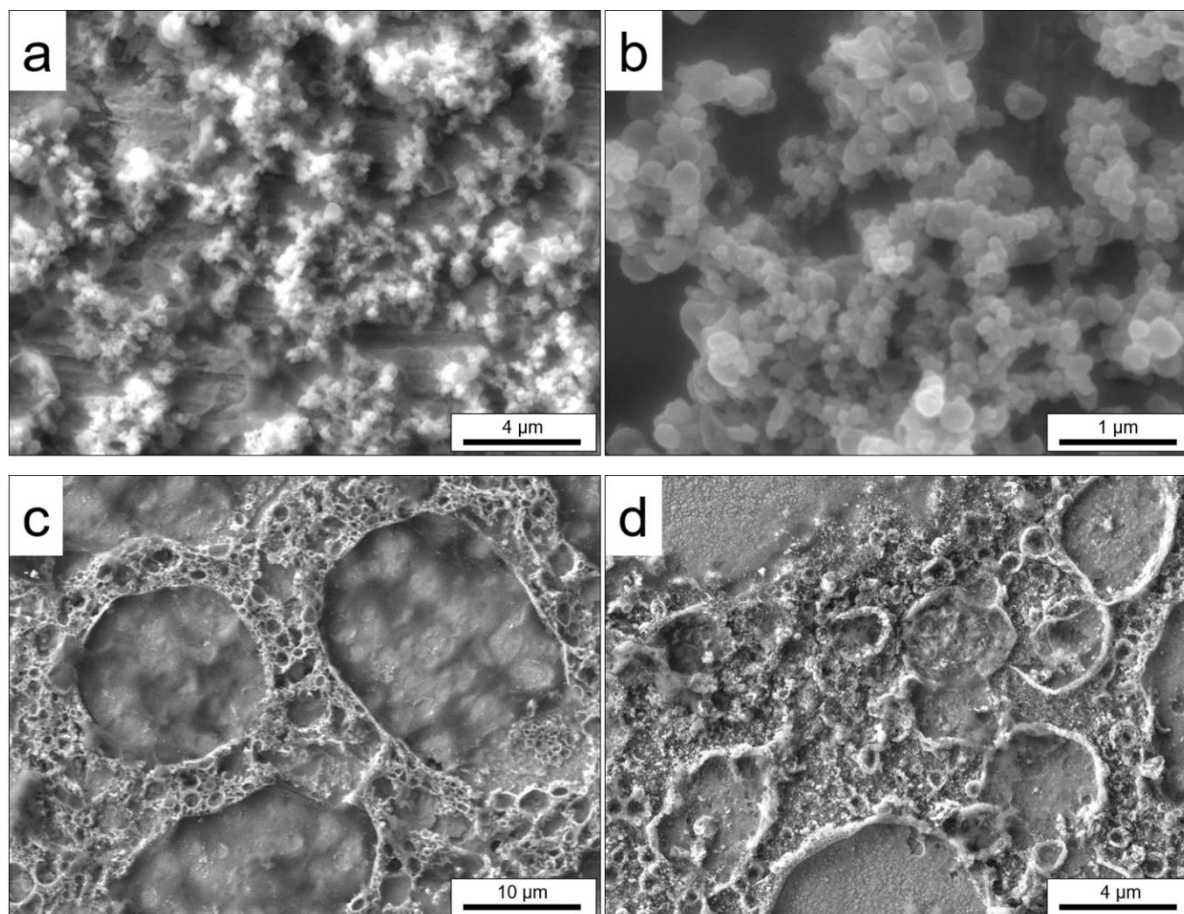
Element	$0,7 \text{ mA cm}^{-2}$ auf Au für 3 h (a)	$0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ auf Au (b) für 3 h
C	43	23
N	9	1
O	23	22
F	8	2
Si	9	17
S	k.A.	k. A.
Au	8	35

Die Unterschiede in der Gestalt der abgeschiedenen Schichten sind auch in der Zusammensetzung zu erkennen. Durch die Veränderung der Stromdichte variiert der Anteil an Kohlenstoff, Stickstoff und Silizium deutlich. Während die Gehalte an Kohlenstoff und Stickstoff deutlich geringer werden, steigt der Anteil an Silizium von etwa 9 auf 17 Atom-% an, der Sauerstoffanteil hingegen ist identisch. Der höhere Anteil an Gold deutet für eine Stromdichte von  $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$  auf eine sehr dünne Abscheidung hin. Aus diesem Ergebnis wird ersichtlich, wie stark der Einfluss der Stromdichte auf die Schichten ist. Neben ihrer Struktur, die grundsätzlich der Entmischung zugeordnet werden kann, findet eine starke Änderung in der Zusammensetzung statt. Dies ist, analog zu Silan A ein Hinweis darauf, dass sowohl die Entmischung des Elektrolyten als auch der anschließende Reduktionsschritt stark potential- bzw. stromflussabhängig sind. Somit könnte für weiterführende Zwecke ermöglicht werden, die dargestellten Strukturen exakt nach Wunsch einzustellen bzw. herzustellen.

Ein Vergleich der dargestellten Schichten aus Silan B in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSI}$  und  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  ergibt eine Veränderung von Nanopartikeln hin zu netzwerkartigen Strukturen. Gegenüber Silan A in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  wird die Abhängigkeit der Abscheidungen vom Substrat deutlich. Mit Silan A ist bei

einer Konzentration von 0,05 M nur eine Darstellung auf Kupfer möglich, wohingegen bei 0,1 M eine Abscheidung auf Gold und Kupfer möglich ist. Silan B ergibt für beide Konzentrationen deutlich verbesserte Abscheidungen auf Gold, wobei sie bei einer Konzentration von 0,1 M auf Kupfer nicht möglich sind. Dies kann auf die Kohlenstoffkette in der Struktur der beiden Silane zurückgeführt werden. Während Silan A über vier Propylgruppen verfügt, besitzt Silan B acht Methylgruppen, welche deutlich kürzer sind. Daraus resultiert eine unterschiedliche Reduktion zu vernetzten Strukturen sowie ein verändertes Adsorptionsverhalten auf den verwendeten Substraten.

Im letzten Schritt soll das Abscheideverhalten von Silan C in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  für die Konzentrationen 0,05 M und 0,1 M untersucht werden. Die REM-Aufnahmen der synthetisierten Schichten sind in Abb. 4.1.12 zu sehen. Die Gewinnung aus einer 0,05 M Lösung ist dabei nur auf Kupfer möglich (a, b) und ergibt Partikel mit Größen im Bereich einiger hundert Nanometer. Wird die Abscheidedauer von 16 h (a) auf 20 h (b) erhöht, verändert sich die Größe und Gestalt dieser Partikel kaum. Bei einer Erhöhung der Konzentration auf 0,1 M ist eine Darstellung auf Kupfer nicht mehr erfolgreich und Strukturen bilden sich nur auf Gold aus. Dabei sind für eine Abscheidung über ein konstantes Potential von -2,45 V für 5 h (c) und über eine konstante Stromdichte von  $0,3 \text{ mA cm}^{-2}$  für 5 h (d) ähnliche Strukturen erkennbar. Ihre Gestalt kann, analog zu Silan A und B, der spinodalen Entmischung des Elektrolyten mit anschließender Reduktion zugeordnet werden [129]. Auffällig ist die Abhängigkeit der Abscheidung von der Konzentration und des Substrates. So scheinen die durch Potentialkontrolle bzw. Stromfluss induzierte Entmischung in die silanreiche und silanarme Phase stark von der Konzentration des Silans und der Substratoberfläche sowie des Adsorptionsverhaltens des Elektrolyten abhängig zu sein. Diese Abhängigkeit ist so stark, dass eine elektrochemische Darstellung im Fall von 0,05 M Lösung auf Gold verhindert und für 0,1 M ermöglicht wird, wobei sich das Verhalten auf Kupfer genau umgekehrt zeigt. Die Zusammensetzung dieser abgeschiedenen Strukturen ist in Tabelle 4.1-7 aufgeführt.



**Abb. 4.1.12:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Abscheidung aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,05 M Silan C, a) auf Cu für 20 h bei  $0,3 \text{ mA cm}^{-2}$ , b) auf Cu für 16 h bei  $0,3 \text{ mA cm}^{-2}$  und aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,1 M Silan C, c) auf Au für 5 h bei  $-2,45 \text{ V}$  und d) auf Au für 5 h bei  $0,3 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Die Gehalte an Kohlenstoff sind dabei für alle Messungen nahezu identisch. Die Anteile an Silizium sind für die erhöhte Konzentration dabei höher, bei deutlich geringerer Versuchsdauer, wobei die Darstellung über ein konstantes Potential zum höchsten Gehalt führt. Die hohen Gehalte an Kupfer weisen wieder auf eine sehr dünne Schicht hin, wohingegen auf Gold größere Schichtdicken erzielt werden können. Im Vergleich mit Abscheidungen aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSI}$  wird ersichtlich, dass auf Gold, analog zu Silan A und B in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ , netzwerkartige Strukturen erzeugt werden können, während die Schicht, hergestellt in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSI}$ , aus Nanopartikeln aufgebaut ist. Auf Kupfer hingegen bestehen die Strukturen aus Nanopartikeln und unterscheiden sich kaum von denen aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSI}$ .

**Tabelle 4.1-7: EDX-Analyse der Abscheidungen aus [Py<sub>1,4</sub>]TfO mit Silan C (Abb. 4.1.12) in Atom-%.**

Element	0,05 M auf Cu (a) 0,3 mA cm <sup>-2</sup> für 20 h	0,05 M auf Cu (b) 0,3 mA cm <sup>-2</sup> für 16 h	0,1 M auf Au (c) bei -2,45 V für 5 h	0,1 M auf Au (d) 0,3 mA cm <sup>-2</sup> für 5 h
C	29	24	34	35
N	2	5	9	5
O	5	7	28	23
F	2	3	3	5
Si	5	4	15	8
S	1	2	k. A.	k. A.
Au	x	x	11	23
Cu	54	53	x	x

Die REM-Aufnahmen und EDX-Ergebnisse zeigen eindeutig, dass eine elektrochemische Abscheidung von Siliziumstrukturen aus den drei verwendeten Silanen möglich ist. Dabei unterscheiden sich die Strukturen in den jeweiligen Ionischen Flüssigkeiten jedoch deutlich voneinander. Während in [Py<sub>1,4</sub>]FSI keine Abscheidungen möglich sind, können aus [Py<sub>1,4</sub>]TFSI Schichten aus Nanopartikeln erzeugt werden, wobei für Silan A jedoch erste Hinweise auf ungewöhnliche Strukturen erkennbar sind. Beim Wechsel zu [Py<sub>1,4</sub>]TfO ist die Synthese vernetzter, teilweise wabenförmiger Strukturen möglich, die aufgrund ihrer Gestalt und ihrer Zusammensetzung aus einem Siliziumpolymer bestehen könnten. Trotz dieser grundsätzlichen Tendenz ist das Verhalten der einzelnen Silane in der jeweiligen Ionischen Flüssigkeit völlig unterschiedlich. Während aus Silan A bei niedriger Konzentration auf Gold nur Nanopartikel und auf Kupfer Netzwerkstrukturen ausgebildet werden können, entstehen bei erhöhter Konzentration auf beiden Substraten nur vernetzte Strukturen. Für Silan B in niedriger Konzentration sind hingegen lediglich auf Gold wabenförmige Aufbauten zu erkennen. Auf Kupfer sind nur Ansätze dieser Strukturen zu beobachten. Bei Erhöhung der Konzentration ist die Abscheidung deutlich verschlechtert, sodass nur auf Gold einige, schwach ausgeprägte Gebilde erkennbar sind. Im Vergleich dazu sind in Silan C bei einer Konzentration von 0,05 M nur auf Kupfer einige Nanopartikel erkennbar. Wird die Konzentration auf 0,1 M erhöht, so bilden sich nur auf Gold netzwerkartige Konstruktionen aus

und eine Abscheidung aus Kupfer wird gehemmt. Die Anteile an Silizium sind dabei sowohl von der Ionischen Flüssigkeit als auch vom Substrat selbst abhängig. Die allgemein höchsten Gehalte sind für alle Silane in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSI}$  zu verzeichnen, die sich im Bereich von etwa 20 bis 30 Atom-% bewegen. Jedoch sei hier auf die hohen Anteile an Sauerstoff verwiesen, welche auf eine Oxidation dieser Schichten hindeuten. Für Abscheidungen aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  sind die Siliziumgehalte etwas niedriger (auf Gold etwa zwischen 5 und 20 Atom-%, auf Kupfer zwischen 5 und 20 Atom-%). Für Silan A sind die Anteile auf Gold und Kupfer nahezu identisch, wohingegen die Darstellung aus Silan B und C auf Gold zu deutlich höheren Gehalten führt als auf Kupfer. Der niedrigere Siliziumgehalt aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  kann jedoch auf die Entmischung des Elektrolyten und die daraus resultierende Reduktion zu vernetzten Strukturen zurückzuführen sein [129]. Grundsätzlich kann aus den Ergebnissen die Wirkung des Anions der IL auf den Darstellungsprozess gezeigt werden.

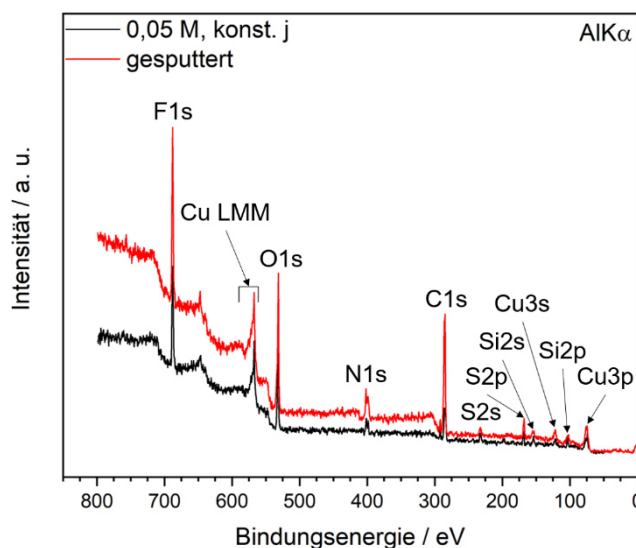
#### 4.1.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopische Studien zu Aminoorganosilanen

Nachdem die Abscheidungen aus den drei verwendeten Silanen in den Ionischen Flüssigkeiten beschrieben worden sind, muss die chemische Zusammensetzung dieser Strukturen genauer untersucht werden. Dazu werden einige der Schichten mittels XPS, zusätzlich zu EDX, näher untersucht, um genauere Informationen über die chemischen Bindungen innerhalb der Strukturen zu erhalten. Aufgrund der erhaltenen Strukturen ist dabei besonders die Herstellung der netzwerkartigen Strukturen aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  interessant, weshalb diese näher betrachtet werden sollen. Um eine möglichst genaue Zusammensetzung dieser Strukturen zu erhalten, werden Proben aus den Silanen A und B untersucht, welche über höhere Schichtdicken verfügen. So kann eine möglicherweise oxidierte Oberfläche über das *Sputtern* mit Argon entfernt und ein möglichst genauer Eindruck über die Zusammensetzung erhalten werden. Daher wird für Silan A eine Probe mit einer Konzentration von 0,05 M auf Kupfer betrachtet, welche über eine konstante Stromdichte von  $0,03 \text{ mA cm}^{-2}$  für 20 h auf Kupfer hergestellt worden ist. Für Silan B werden Proben auf Gold verwendet, welche bei einer Konzentration von 0,05 M in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  über ein konstantes Potential und für 0,01 M über eine konstante Stromdichte und ein konstantes Potential für jeweils 5 h hergestellt worden sind. Zunächst soll dabei Silan A betrachtet werden. Die Gesamtspektren der Probe, vor und nach dem *Sputtern*, sind in Abb. 4.1.13, die Detailspektren nach dem *Sputtern* in Abb. 4.1.14 zu finden.

Die Herstellung dieser Probe sowie deren Struktur und Zusammensetzung nach EDX entspricht der, welche in Abb. 4.1.8, c und Tabelle 4.1.3, c aufgeführt sind. Die Probe wird einmal in ihrem Ursprungszustand, direkt nach dem Transfer in die Messanlage und einmal



nach dem *Sputtern* mit Argon für einige Minuten vermessen. Erkennbar ist die Zunahme der Intensität nach dem Sputtervorgang, was auf die Freilegung der kohlenstoffhaltigen Schichten durch die Entfernung der Oxidschicht hindeuten könnte.

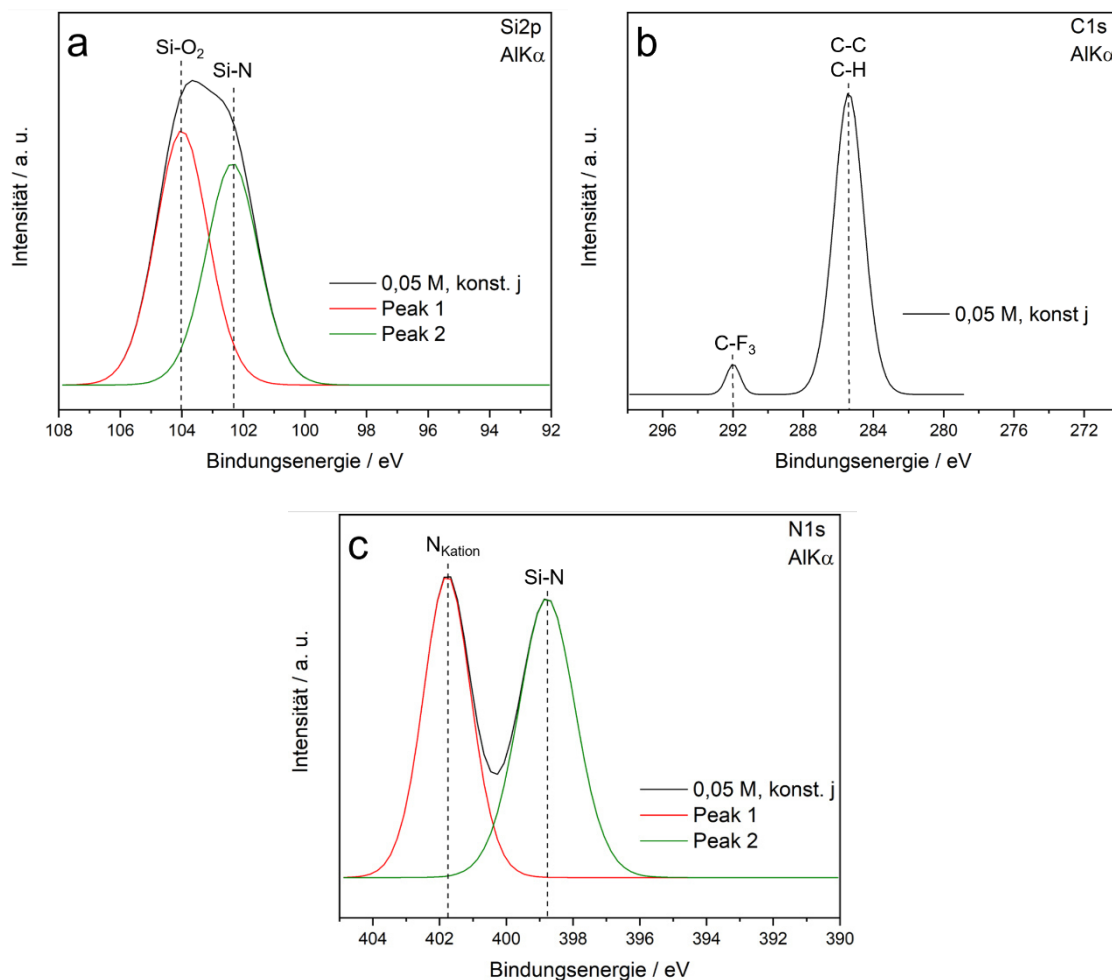


**Abb. 4.1.13: XPS-Übersichtsspektren einer Schicht aus [Py<sub>1,4</sub>]TfO mit 0,05 M Silan A auf Cu, hergestellt über 0,03 mA cm<sup>-2</sup> für 20 h.**

Beide Gesamtspektren weisen mehrere, deutlich erkennbare Peaks auf, welche Fluor (F1s), Sauerstoff (O1s), Stickstoff (N1s), Kohlenstoff (C1s), Schwefel (S2s, S2p), Kupfer (Cu LLM, Cu3s, Cu3p) und Silizium (Si2s, Si2p) zugeordnet werden können. Fluor und Schwefel sind dabei dem Anion der Ionischen Flüssigkeit zuzuschreiben, welches sich möglicherweise in den Strukturen eingelagert haben könnte. Kupfer ist dem Substrat selbst zuzuordnen. Die zur Auswertung relevanten Detailspektren sind dabei Si2p, C1s und N1s, weshalb diese nach dem *Sputtern* genauer analysiert und in Abb. 4.1.14 gezeigt werden.

Die Analyse des Si2p-Spektrums (a), welches im Bereich von etwa 98 bis 106 eV liegt [131], zeigt einen verbreiterten Peak, der aus zwei Einzelpeaks zusammengesetzt werden kann. Die Darstellung dieser beiden Peaks ergibt zwei Maxima bei Bindungsenergien von 102,3 eV und 104 eV. Der Peak bei 104 eV kann dabei SiO<sub>2</sub> zugeordnet werden [132-134] und ist auf die Oxidation der entstandenen Schicht durch den Proben transport zurückzuführen, wodurch die Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff deutlich wird. Der Peak bei 102,3 eV könnte auf eine Si-O-N-Bindung [135] oder eine Si-N-Bindung [135-137] hinweisen, wobei das entsprechende Stickstoffspektrum herangezogen werden muss. Mit einer Abweichung von etwa 0,4 eV wäre auch eine CH<sub>3</sub>-SiO<sub>x</sub>-Bindung möglich [138]. Das entsprechende N1s-Spektrum (Abb. 4.1.14, c) weist zwei eindeutig voneinander getrennte Peaks auf, die bei Bindungsenergien von 398,8 eV und 401,7 eV auftreten. Der Peak bei höherer Bindungsenergie kann dem Stickstoff aus dem Kation der Ionischen Flüssigkeit zugeordnet werden [139], wohingegen der

zweite Peak durch die Anwesenheit einer Si-N-Bindung erklärt werden kann [135-137]. Die Entstehung von Siliziumoxinitrid würde im N1s-Spektrum einen Peak bei einer Bindungsenergie von 397,9 eV bewirken [135] und kann somit, bei einer Differenz von etwa einem Elektronenvolt, eher ausgeschlossen werden.



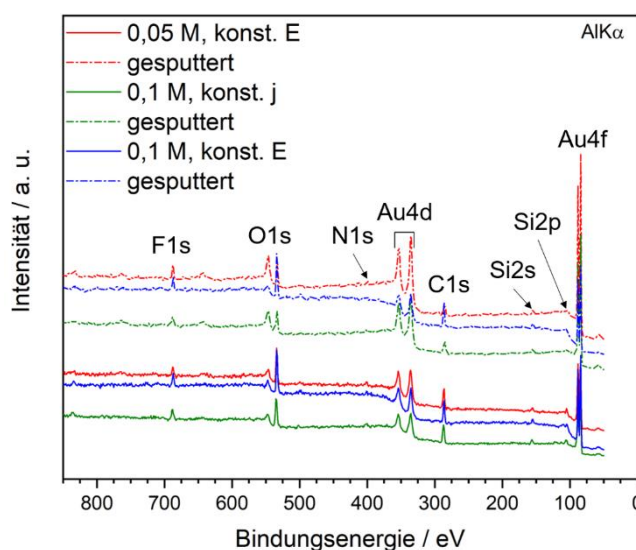
**Abb. 4.1.14: XPS-Detaillenspektren einer Schicht aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,05 M Silan A auf Cu, hergestellt über  $0,03 \text{ mA cm}^{-2}$  für 20 h, a) Si2p, b) C1s und c) N1s.**

Zur vollständigen Analyse wird ebenfalls das C1s-Spektrum betrachtet (Abb. 4.1.14, b), welches zwei deutliche Peaks besitzt. Der erste, bei 285 eV, kann auf eine C-C- oder C-H-Bindung zurückgeführt werden [140]. Diese kann auf das Kation der IL oder auf die Propylgruppe des verwendeten Silans hinweisen. Der zweite Peak, der bei etwa 292 eV auftritt, kann durch eine  $\text{CF}_3$ -Gruppe erklärt werden, welche auf das Anion der Ionischen Flüssigkeit hindeutet, jedoch im Vergleich zu Literaturwerten leicht verschoben ist [139].

Die röntgenphotoelektronenspektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass wahrscheinlich eine elektrochemische Reduktion des Silans aus der Ionischen Flüssigkeit stattgefunden hat. Diese netzwerkartigen Strukturen verfügen über Si-N-Bindungen, wobei auch Teile der

Struktur zu  $\text{SiO}_2$  oxidiert worden sind. Das korrespondierende Stickstoffspektrum unterstützt dabei die Zuordnung dieser Si-N-Bindungen, offenbart jedoch zusätzlich Überreste der Ionischen Flüssigkeit. Im Kohlenstoffspektrum sind  $\text{CF}_3$ -Gruppen, welche auf das Anion hinweisen, im Stickstoffspektrum Reste des Kations zu finden. Die C-C- bzw. C-H-Bindungen können dabei auf die Ionische Flüssigkeit, jedoch ebenfalls auf die Struktur des Siliziumpräkursors zurückzuführen sein. Insgesamt lässt sich der Aufbau der Struktur aus Si-N-Bindungen, gekoppelt mit C-C-Bindungen, beschreiben. Zusätzlich sind Überreste oder Einlagerungen der Ionischen Flüssigkeit sowie eine teilweise stattfindende Oxidation festzustellen. Diese Analysen zeigen eindeutig, dass es sich bei der synthetisierten Schicht nicht um eine reine Siliziumabscheidung handelt, sondern eine veränderte Reduktionsreaktion stattfindet, die durch die Struktur und Gestalt des Silans verändert wird und sich von der Abscheidung aus einer Lösung mit Siliziumtetrahalogeniden unterscheidet [16, 56].

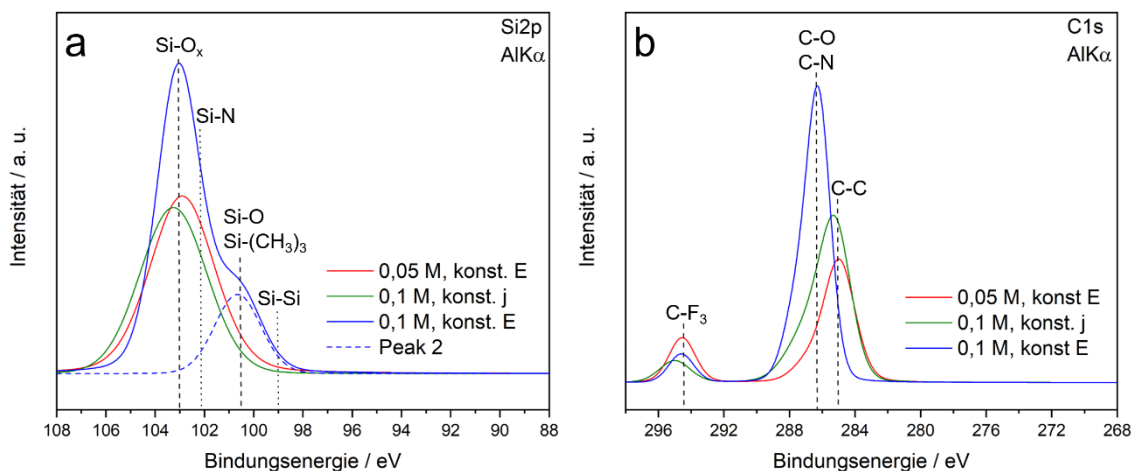
Zur Untersuchung des Einflusses der Struktur der Aminoorganosilane auf den Abscheidungsprozess werden drei Proben, hergestellt aus 0,05 M und 0,1 M Silan B in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Gold, untersucht und mit der aus Silan A verglichen. Die Übersichtsspektren sind in Abb. 4.1.15 aufgeführt.



**Abb. 4.1.15: XPS-Übersichtsspektren von verschiedenen Schichten, hergestellt aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,05 M Silan B über  $-2,0\text{ V}$  für 5 h (rote Kurve), aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,1 M Silan B in, hergestellt über  $0,33\text{ mA cm}^{-2}$  für 5 h (grüne Kurve) und  $-2,0\text{ V}$  für 5 h (blaue Kurve) auf Au.**

Die Spektren aller Proben weisen die Elemente Fluor (F1s), Sauerstoff (O1s), Stickstoff (N1s), Gold (Au4d, Au4f), Kohlenstoff (C1s) und Silizium (Si2s, Si2p) auf. Gold ist dem verwendeten Substrat zuzuordnen, Fluor stammt, analog zu Silan A, aus dem Anion der Ionischen

Flüssigkeit. Von Interesse sind in diesem Fall wieder das Si2p- und C1s-Spektrum, weshalb diese genauer betrachtet werden sollen und in Abb. 4.1.16 zu finden sind.



**Abb. 4.1.16: XPS-Detailspektren von verschiedenen Schichten, hergestellt aus [Py<sub>1,4</sub>]TfO mit 0,05 M Silan B über -2,0 V für 5 h (rote Kurve), aus [Py<sub>1,4</sub>]TfO mit 0,1 M Silan B in, hergestellt über 0,33 mA cm<sup>-2</sup> für 5 h (grüne Kurve) und -2,0 V für 5 h (blaue Kurve) auf Au, a) Si2p und b) C1s.**

Das Siliziumdetailspektrum weist für die Proben, hergestellt aus 0,05 M Silan B in [Py<sub>1,4</sub>]TfO über ein konstantes Potential (rote Kurve) bzw. aus 0,1 M Silan B in [Py<sub>1,4</sub>]TfO über eine konstante Stromdichte (grüne Kurve), einen deutlichen Peak auf, der sein Maximum bei 103 eV besitzt und auf oxidierte Siliziumspezies (SiO<sub>x</sub>) hindeutet [132, 134]. Die Probe aus 0,1 molarer Lösung, bei konstantem Potential, hingegen zeigt einen verbreiterten Peak, der aus zwei Einzelpeaks besteht, deren Maxima bei 103 eV und 100,5 eV zu finden sind. Analog zu den anderen Proben ist der Peak bei 103 eV oxidierten Si-Spezies zuzuordnen [132, 134]. Der zweite Peak hingegen könnte auf eine Si-O-Bindung [134] oder eine Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Bindung hinweisen [141]. Aufgrund des oxidierten Charakters der Proben, kann hier von der Anwesenheit einer Si-O-Bindung ausgegangen werden. Das Kohlenstoff 1s-Spektrum zeigt für alle drei Messungen, zwei deutlich getrennte Peaks an. Vergleichbar mit dem Si2p-Spektrum sind die Proben aus 0,05 M Lösung und 0,1 M Lösung mit konstanter Stromdichte (rote bzw. grüne Kurve) nahezu identisch. Sie weisen Peaks bei etwa 285 eV und 294 eV auf und werden durch C-C-Bindungen [140] und CF<sub>3</sub>-Gruppen [139] verursacht. Da Silan B keine C-C-Bindungen aufweist (s. Tabelle 3.8-4), können diese Bindungen dem Kation der Ionischen Flüssigkeit zugeordnet werden. Für eine Abscheidung aus 0,1 M Lösung über ein konstantes Potential von -2,0 V für 5 h (blaue Kurve) kann neben der CF<sub>3</sub>-Gruppe des Anions der IL ein weiterer Peak beobachtet werden. Dieser besitzt ein Maximum bei 286,4 eV und kann entweder einer C-O- [142] oder C-N-Bindung [140] zugewiesen werden. Eine C-O-Bindung würde eine Oxidation der entstandenen Schicht bedeuten, welche nicht nur am Silizium

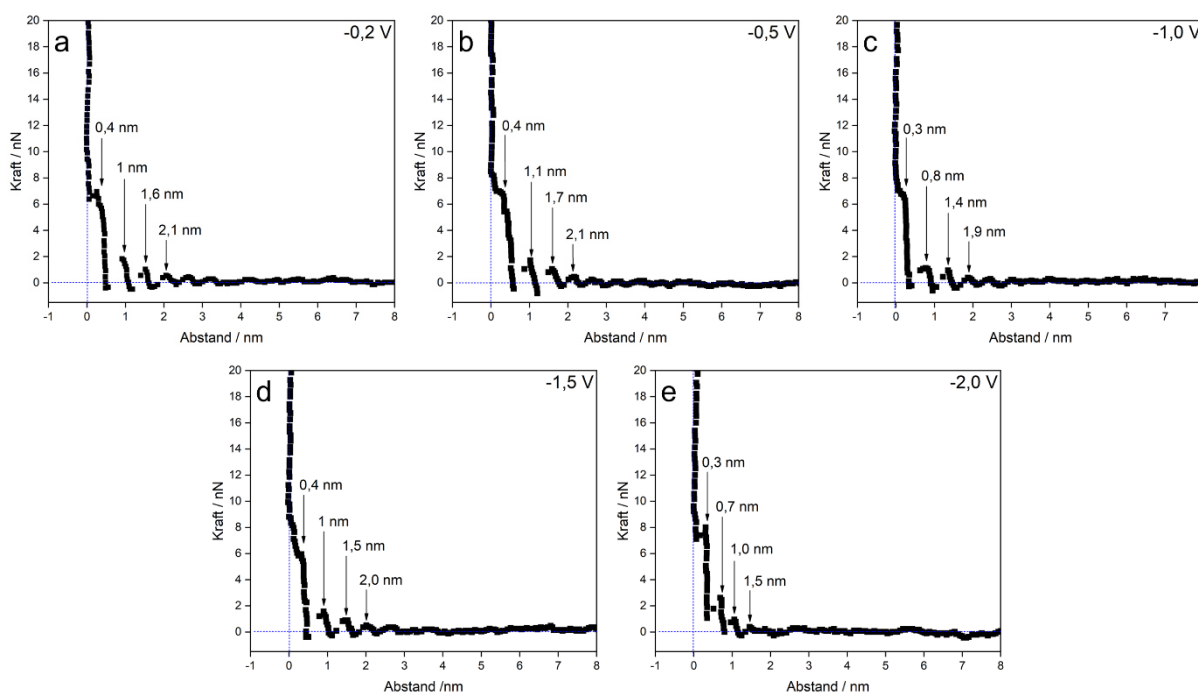
stattfindet, sondern auch am Kohlenstoff des reduzierten Silans auftritt. Die C-N-Bindung könnte dem Silan und seiner Struktur zugeschrieben werden, jedoch ist kein Stickstoff im Übersichtsspektrum zu finden. Daher kann dieser Peak eher einer C-O-Bindung zugeschrieben werden.

Im Vergleich zu den Messungen von Silan A in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  ist ebenfalls eine Oxidation der Schichten durch den Probentransport zu erkennen. So sind für beide Silane oxidierte Siliziumspezies zu finden, wobei diese im Fall von Silan A aus  $\text{SiO}_2$  und für Silan B aus  $\text{SiO}$  oder  $\text{SiO}_x$  bestehen. Zusätzlich sind Überreste der Ionischen Flüssigkeit detektierbar, welche sich in die Strukturen eingelagert haben. Dabei sind zum einen Überreste des Kations zu finden, was über die Anwesenheit von Stickstoff- und C-C-Bindungen bewiesen werden kann. Zum anderen sind auch Spuren des Anions über die Präsenz von  $\text{CF}_3$ -Gruppen nachzuweisen. Die hergestellten Schichten unterscheiden sich für die beiden Silane jedoch darin, dass für Silan A eine Si-N-Bindung gezeigt werden kann, welche für Silan B bei verschiedenen Versuchsparametern nicht auftritt (s. Abb. 4.1.16, a). Zusätzlich weisen die Messungen für Silan B die Gegenwart einer C-O-Bindung auf, die für Silan A nicht zu erkennen ist. Für beide Silane gilt, dass die Reduktion zu einer reinen Si-Si-Bindung, welche bei einer Bindungsenergie von etwa 99 eV zu finden sein müsste, nicht auftritt [143]. Grundsätzlich kann nur für Silan A eine Aussage über den eigentlichen Aufbau der Strukturen getroffen werden, da alle Proben von Silan B stark oxidiert sind und somit nur oxidierte Siliziumspezies gefunden werden können. Trotzdem lässt sich festhalten, dass die Proben, bei identischem Transport und identischer Messung, eine unterschiedliche Form der oxidierten Spezies aufweisen, womit die Vermutung naheliegt, dass die vorher hergestellten Strukturen sich in ihrem chemischen Aufbau unterscheiden. Somit kann der Einfluss der Struktur des Silans auf den Abscheidungsprozess deutlich gemacht werden. Die unterschiedlichen Zusammensetzungen werden vermutlich durch die unterschiedlichen Längen der Kohlenstoffketten an den Stickstoffatomen im Molekül bewirkt. Somit könnte die Propylgruppe bei Silan A für eine höhere Vernetzung innerhalb des synthetisierten Materials sorgen.

#### 4.1.4 Rasterkraftmikroskopische Studien zu Aminoorganosilanen

Zum Verständnis der verwendeten Aminoorganosilane in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  werden AFM-Messungen durchgeführt, bei denen die Deckschichten der reinen Ionischen Flüssigkeit mit denen aus einer Mischung aus jeweils Silan A bzw. B mit einer Konzentration von 0,05 M in der IL verglichen werden sollen. So kann ein Eindruck des Grenzflächenverhaltens gewonnen werden, was Hinweise auf die Abscheidung der verschiedenen Strukturen liefern kann. Die Messmethode liefert die Abstandswerte der Schichten mit einer Genauigkeit von etwa  $\pm 0,1 \text{ nm}$ .

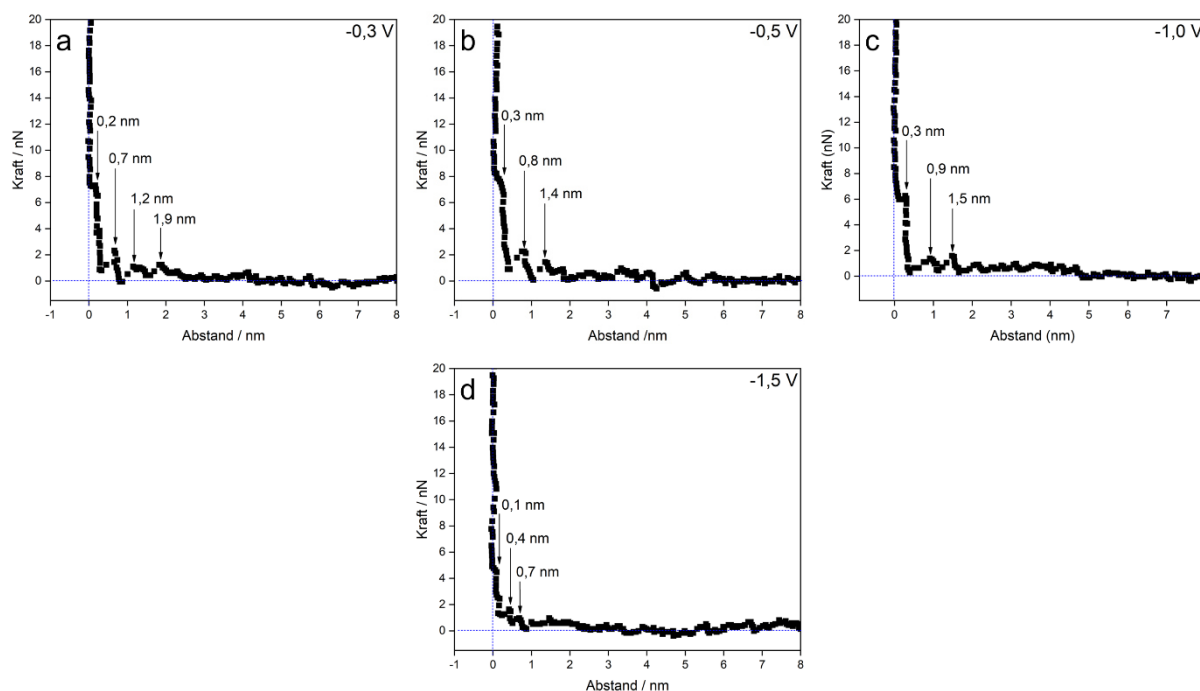
Zunächst wird die reine Ionische Flüssigkeit  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  vermessen. Die Messungen werden auf Gold(111) durchgeführt, das auf Glimmer aufgetragen ist. Der *Cantilever* wird von oben auf die mit dem Elektrolyten bedeckte Oberfläche geführt und die Auslenkung detektiert, welche zum Durchdringen der einzelnen Grenzschichten der Ionischen Flüssigkeit erforderlich ist [144]. Es ist bekannt, dass die Zugabe von löslichen Stoffen diese Grenzschichten stören und somit den Ablauf von elektrochemischen Reaktionen beeinflussen kann [145]. In Abb. 4.1.17 sind die Kraft-Abstandskurven bei verschiedenen Potentialen abgebildet. Die Messung wird beim OCP gestartet, welches für die reine Ionische Flüssigkeit -0,2 V beträgt und anschließend in mehreren Schritten bis -2,0 V verändert.



**Abb. 4.1.17: Kraft-Abstandskurven der reinen Ionischen Flüssigkeit  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  auf Gold(111) bei a) -0,2 V (OCP), b) -0,5 V, c) -1,0 V, d) -1,5 V und e) -2,0 V.**

Die Messungen ergeben für alle Potentiale vier deutlich erkennbare Schichten, die sich in ihren Abständen zur Goldoberfläche (bei einem Abstand von Null) kaum unterscheiden. Die Kraft, die zum Durchstoßen einer Schicht erforderlich ist, ergibt sich aus den repulsiven Kräften der Grenzflächenschichten der IL auf dem Goldsubstrat und der AFM-Spitze [146]. Der erste Kontakt des *Cantilevers* mit einer Schicht der Ionischen Flüssigkeit tritt bei einem Abstand von 2 nm auf, wobei jedoch nur eine sehr geringe Kraft von etwa 0,9 nN erforderlich ist, um diese zu durchdringen. In einem Abstand von etwa 0,5 nm springt die Spitze zur nächsten Schicht, wobei eine Kraft von 1,7 nN erforderlich ist. Der Abstand zur folgenden Schicht beträgt etwa 0,6 nm bei 2 nN. Die innerste Schicht befindet sich etwa bei einem Abstand von etwa 0,4 nm, wobei eine Kraft zum Durchstoßen dieser von 7,1 nN erforderlich ist. Der Abstand stimmt mit der Größe des  $[\text{Py}_{1,4}]$ -Kations überein [147]. Die Kraft, welche zum Durchdringen der

Schichten erforderlich ist, steigt an, je weiter sich die AFM-Spitze der Elektrodenoberfläche nähert [147]. Unter Änderung des Potentials sind die Abstände dieser Grenzflächenschichten nahezu identisch, kleine Änderungen können auf die Ungenauigkeit der Messmethode zurückgeführt werden. Lediglich bei einem Potential von  $-2,0\text{ V}$  (Abb. 4.1.17, e) ist eine Veränderung der Schichtdicken festzustellen. Während die zweite Schicht bei höheren Potentialen bei einem Abstand von etwa einem Nanometer auftritt, ist diese auf  $0,7\text{ nm}$  reduziert worden. Dies entspricht der Größe des Ionenpaares der Ionischen Flüssigkeit [148]. Die Messungen befinden sich in guter Näherung zu vergleichbaren Ergebnissen, in denen  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mittels AFM vermessen worden ist [148]. Insgesamt lassen sich starre Grenzschichten der Ionischen Flüssigkeit für alle eingestellten Potentiale feststellen. Welchen Einfluss die Zugabe der Silane A und B, mit einer Konzentration von jeweils  $0,05\text{ M}$ , auf diese Schichten haben, soll im Folgenden untersucht werden. Die Kraft-Abstandskurven von Silan A in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  sind in Abb. 4.1.18 aufgeführt.



**Abb. 4.1.18:** Kraft-Abstandskurven von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit  $0,05\text{ M}$  Silan A auf Gold(111) bei a)  $-0,3\text{ V}$  (OCP), b)  $-0,5\text{ V}$ , c)  $-1,0\text{ V}$  und d)  $-1,5\text{ V}$ .

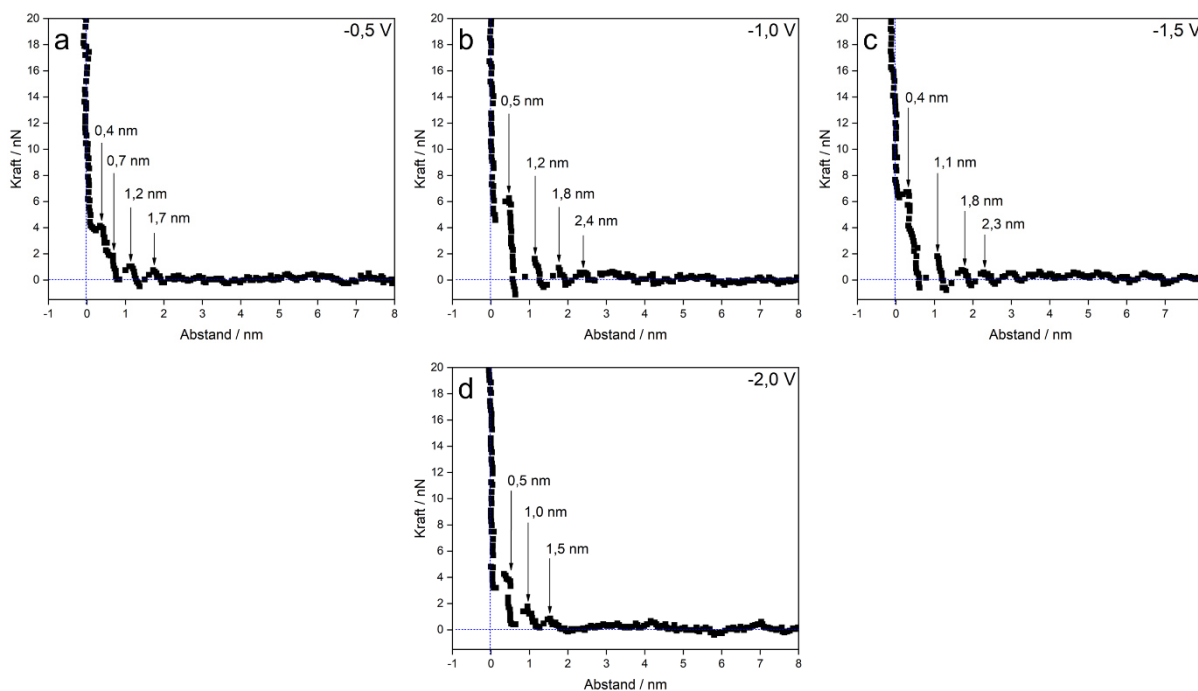
Die Zugabe des Silans A bewirkt eine Änderung im Ruhepotential um  $0,1\text{ V}$  auf  $-0,3\text{ V}$ , wobei zusätzlich eine Verringerung der Breite der innersten drei Schichten festzustellen ist. Während die innerste Schicht für die reine Ionische Flüssigkeit etwa  $0,4\text{ nm}$  beträgt und durch das Kation hervorgerufen wird [147], ist die Schicht unter Silanzugabe auf  $0,2\text{ nm}$  reduziert. Dies könnte auf die Anwesenheit des Silans an der innersten Schicht hindeuten. Die nächstgelegene Schicht, welche bei einem Abstand von etwa  $0,7\text{ nm}$  detektiert worden ist, ist im Vergleich zu

[Py<sub>1,4</sub>]TfO um 0,3 nm verschoben und besitzt den gleichen Abstand wie für die reine IL bei -2,0 V (Abb. 4.1.17, e). Die weiteren Abstände der beiden noch zu detektierenden Schichten, bei 1,2 nm und 1,9 nm, deuten durch die erhöhte Breite auf die Anwesenheit des Anions hin. Aus dieser Messung ergibt sich der Aufbau der einzelnen Grenzschichten aus einer innersten Schicht, welche vermutlich aus Silan A und Kation der Ionischen Flüssigkeit aufgebaut ist, während die zweite Schicht hauptsächlich aus Kationen besteht. Die weiteren Schichten scheinen sowohl Kation als auch Anion der IL zu beinhalten [148]. Die Kraft, welche zum Durchdringen der ersten Schicht erforderlich ist, steigt durch Zugabe des Silans geringfügig an, von 7,1 nN auf 7,8 nN. Wird das Potential von -0,3 V, also dem OCP, weiter verringert, so nimmt die Anzahl der eindeutig gemessenen Schichten von vier auf drei ab. Die Abstände dieser drei Schichten ist dabei für Potentiale von -0,5 V (Abb. 4.1.18, b) und -1,0 V (c) nahezu identisch. Wird das Potential jedoch auf -1,5 V verringert, so sind zwar weiterhin drei Schichten zu messen, diese liegen jedoch sehr dicht aneinander. Die innerste Schicht ist mit 0,1 nm kaum noch zu detektieren, was auf die Reduktion des Silans an der Elektrodenoberfläche hinweist. Dies deckt sich mit den zykelvoltammetrischen Messungen, da bei diesem Potential ein erster Reduktionsprozess, zumindest auf Kupfer, zu beobachten ist (Abb. 4.1.4, a). Die Aufnahme weiterer Diagramme führt ab diesem Potential zu keinerlei Ergebnissen, was durch den Abscheidungsprozess auf der Elektrodenoberfläche erklärt werden kann. Der Unterschied zur reinen IL bei diesem Potential (Abb. 4.1.17, d), bei der noch alle vier Schichten eindeutig erkennbar sind, wird ersichtlich und ist auf die Zugabe von Silan A zurückzuführen. Somit lässt sich der Einfluss von Silan A auf die Grenzflächenstruktur der Ionischen Flüssigkeit eindeutig belegen, welche in eine elektrochemische Abscheidung resultiert. Würde sich das Grenzflächenverhalten unter Zugabe eines Stoffes und Potentialänderung nicht verändern, könnten die elektroaktiven Spezies nicht zur Elektrode gelangen, wo sie reduziert werden können, wie es z.B. für Tantal in der Ionischen Flüssigkeiten 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat ([Py<sub>1,4</sub>]FAP) der Fall ist [149].

Im nächsten Schritt soll der Einfluss von 0,05 M Silan B in [Py<sub>1,4</sub>]TfO auf das Grenzflächenverhalten untersucht werden (Abb. 4.1.19). Das Ruhepotential verändert sich durch Zugabe des Silans von -0,2 V, für die reine IL, auf -0,5 V. Die beiden inneren Schichten befinden sich in Abständen von etwa 0,4 nm und 0,7 nm von der Elektrodenoberfläche, was auf die Anwesenheit einer kationenreichen Schicht hindeutet [148]. Auffällig ist dabei jedoch, dass die Kraft, welche zum Durchdringen der innersten Schicht erforderlich ist, nur etwa 4,1 nN beträgt, was im Vergleich zur reinen Ionischen Flüssigkeit (7,1 nN) und Zugabe von Silan A (7,8 nN) deutlich niedriger ist. Silan B scheint beim OCP somit keinen Einfluss auf die Abstände der Schichten, jedoch aber auf die repulsiven Kräfte zwischen den Grenzflächenschichten auf der Substratoberfläche und des *Cantilevers* zu haben. Wird das



Potential von  $-0,5\text{ V}$  auf  $-1,0\text{ V}$  verringert, so findet eine deutlichere Ausprägung von Solvatationsschichten statt. Die innerste Schicht ist bei  $0,5\text{ nm}$  detektierbar, wobei die Kraft, welche zur Durchdringung notwendig ist, auf  $6,1\text{ nN}$  ansteigt. Die darauffolgenden Schichten besitzen etwa eine Breite von  $0,6$  bis  $0,7\text{ nm}$  und weisen auf die Präsenz von Kationen und Anionen hin [148]. Die Anzahl der Deckschichten bleibt dabei jedoch identisch.



**Abb. 4.1.19:** Kraft-Abstandskurven von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit  $0,05\text{ M}$  Silan B auf  $\text{Gold}(111)$  bei a)  $-0,5\text{ V}$  (OCP), b)  $-1,0\text{ V}$ , c)  $-1,5\text{ V}$  und d)  $-2,0\text{ V}$ .

Wird das Potential weiter in negative Richtung verändert, so ist bei einem Potential von  $-1,5\text{ V}$  nahezu kein Unterschied festzustellen. Im Vergleich zu Silan A in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ , wo an dieser Stelle nahezu keine deutlichen Schichten mehr zu detektieren sind, ist hier weiterhin das Grenzflächenverhalten der Ionischen Flüssigkeit dominant und es scheint, trotz verringerten Potentials, kein Einfluss von Silan B stattzufinden. Wird das Potential auf  $-2,0\text{ V}$  verändert, was dem Potential des Reduktionsprozesses entspricht (Abb. 4.1.4, b), so sind nur drei statt vier Schichten detektierbar. Die Abstände untereinander betragen  $0,5\text{ nm}$ , wobei die Kraft, die zum Durchstoßen der innersten Schicht erforderlich ist, auf etwa  $4\text{ nN}$  verringert wird. Diese Ergebnisse legen nahe, dass ein konstantes Potential von  $-2,0\text{ V}$  nicht zu einer Hemmung der Grenzflächenschichten der Ionischen Flüssigkeit führt. Wird das Potential jedoch weiter verringert, so ist ein Abscheidungsprozess zu beobachten, der eine Auswertung weiterer Kurven erschwert. Wird für Silan B eine *in situ* AFM-Messung durchgeführt, bei der ein gepulstes Potential angelegt wird, welche zur Ausbildung von vernetzten Strukturen führt (Abb. 4.1.10, a), so sind zufällige Änderungen der Solvatationsschichten zu beobachten, wobei die

Kraft zwischen 2 und 8 nN variiert [129]. Dieses Verhalten deutet auf eine Veränderung des Grenzflächenverhaltens zwischen Elektrode und Elektrolyt hin [129]. Der Wechsel in der Breite der innersten Schicht, zwischen 0,3 und 0,5 nm, deutet auf die Änderung zwischen silanreicher und silanarmer Phase hin [129]. Die zugehörigen Kräfte variieren im Bereich von 0 und 3 nN, was auf den Abscheidungsprozess der silanhaltigen Strukturen hinweist [129].

Insgesamt lässt sich ein Einfluss der Silane auf das Grenzflächenverhalten der Ionischen Flüssigkeit feststellen. Während für die reine IL kaum ein Einfluss der Solvationschichten unter Potentialänderung festzustellen ist, liefert die Zugabe von Silan A, bei einem Potential von -1,5 V eine Hemmung dieser Schichten, was eine elektrochemische Abscheidung ermöglicht. Wird Silan B in einer Konzentration von 0,05 M der Ionischen Flüssigkeit hinzugefügt, findet unter Potentialeinfluss kaum eine Veränderung des Grenzflächenverhaltens statt, wobei bei einem Potential von -2,0 V eine Verringerung von vier auf drei starre Schichten zu beobachten ist. Bei einem gepulsten Potential jedoch, lösen sich diese Grenzflächenschichten unter Entstehung einer silanreichen und silanarmen Phase auf, welche zu den vernetzten Strukturen führen und mittels REM abgebildet werden können. Diese Messdaten decken sich mit den bisherigen Versuchsergebnissen, da die Erklärung für die Bildung der verschiedenen, siliziumhaltigen Strukturen gestützt wird. Zusätzlich kann der Unterschied in den verwendeten Silanen beschrieben werden, welcher auf den Aufbau der Präkursoren zurückzuführen ist. Die Länge der Kohlenstoffketten und die damit verbundenen sterischen Effekte, scheinen sowohl Einfluss auf das elektrochemische und Grenzflächenverhalten der Ionischen Flüssigkeit sowie den elektrochemischen Abscheidungsprozess und die Zusammensetzung der hergestellten Strukturen zu besitzen.

#### **4.1.5 Zusammenfassung der Versuche zu Aminoorganosilanen**

Die Experimente zum elektrochemischen Verhalten von drei verschiedenen Aminoorganosilanen in drei verwendeten Ionischen Flüssigkeiten zeigen, welchen Einfluss die IL, die Präkursoren, die Substrate und Versuchsparameter auf die Synthese besitzen. Für [Py<sub>1,4</sub>]FSI können keine geordneten Strukturen beobachtet werden, die Abscheidung scheint somit gewissen Hemmungen zu unterliegen. In [Py<sub>1,4</sub>]TFSI sind Strukturen aus Nanopartikeln herstellbar, deren Größe und Form mit Siliziumnanopartikeln, welche aus Siliziumtetrahalogeniden synthetisiert worden sind, vergleichbar sind [56]. Die Analyse dieser Strukturen mit EDX zeigt Siliziumgehalte von bis zu 30 Atom-%, wobei diese jedoch durch den Proben-transport stark oxidiert werden. Die eingesetzten Silane zeigen in [Py<sub>1,4</sub>]TfO ein abweichendes Verhalten. Es können nur sehr geringe Konzentrationen der Silane in dieser Ionischen Flüssigkeit gelöst werden, zudem ist das Verhalten des Elektrolyts stark von der Konzentration und dem verwendeten Substrat abhängig. Während Abscheidungen bei

konstanten Potentialen kaum zu Schichten führen, muss eine Synthese über eine konstante Stromdichte oder gepulste Potentiale erfolgen, welche nicht zu Nanopartikeln, sondern Netzwerkstrukturen führt. Diese ergeben sich jedoch nur unter bestimmten Voraussetzungen, die durch die verschiedenen Versuchsparameter beeinflusst werden können. Eine EDX-Analyse zeigt dabei geringe Spuren von Sauerstoff durch Oxidation sowie einen Aufbau, der hauptsächlich aus den Elementen Silizium, Kohlenstoff und Stickstoff besteht. Diese Elemente sind die Bestandteile der Silane selbst und können daher auf eine elektrochemische Reduktion dieser zurückgeführt werden. Eine Untersuchung mit XPS zeigt für Silan A und B verschiedene Zusammensetzungen. Dabei ist die Anwesenheit von Si-N-Bindungen ein Beweis für die Herstellung von Strukturen, welche nicht aus reinem Silizium aufgebaut sind. Silan B hingegen weist nur oxidierte Siliziumspezies auf, wodurch eine genaue Analyse der ursprünglichen Zusammensetzung erschwert ist. Das Grenzflächenverhalten, welches mit AFM analysiert worden ist, zeigt, dass die Silane unter gewissen Voraussetzungen die starren Solvationsschichten der Ionischen Flüssigkeit stören und somit an der Elektrode elektrochemisch umgesetzt werden können. Die netzwerkartigen Strukturen können auf eine Entmischung des Elektrolyten unter Stromfluss zurückgeführt werden [129]. Dabei entsteht eine silanarme und silanreiche Phase, aus der eine Reduktion der Strukturen erfolgt [129]. Dieses Verhalten kann zum ersten Mal in einer Ionischen Flüssigkeit unter Zugabe eines Silans gezeigt werden und beeinflusst nicht nur das Verhalten des Elektrolyten an der Elektrodenoberfläche, sondern führt zur Reduktion von porösen, aus Silizium, Kohlenstoff und Stickstoff aufgebauten Strukturen. Dieses Verhalten könnte für die Synthese und das Design von verschiedenen porösen Oberflächen genutzt werden, welche für diverse Anwendungen interessant sein könnten. Die Abscheidung von Silizium, welche unter Verwendung der verschiedenen Aminoorganosilane als Präkursoren untersucht werden sollte, zeigt dabei, dass die Herstellung von Strukturen stark von der Ionischen Flüssigkeit abhängig ist. Während aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSI}$  Siliziumnanopartikel synthetisiert werden können, ist in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  die templatefreie Herstellung von vernetzten, aus Silizium, Kohlenstoff und Stickstoff aufgebauten Strukturen möglich.

## 4.2 Versuche zur Niobabscheidung aus Ionischen Flüssigkeiten

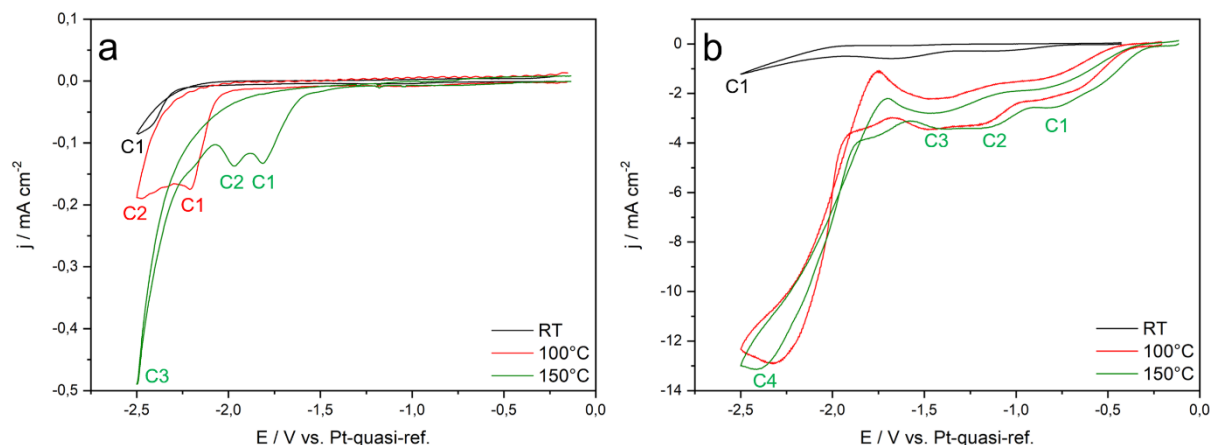
Die Untersuchung der elektrochemischen Darstellung von Niob aus Ionischen Flüssigkeiten erfolgt zunächst über die Auswahl einer geeigneten IL. Aufgrund der elektrochemischen sowie thermischen Stabilität wird analog zu den Versuchen mit den Silanen, 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium ( $[\text{Py}_{1,4}]^+$ ) verwendet. In Kombination mit dem Trifluormethansulfonat ( $\text{TfO}^-$ ) Anion besitzt diese Ionische Flüssigkeit den Vorteil, dass selbst kleine Temperaturänderungen die Viskosität stark verändern und somit die Leitfähigkeit erhöht wird [124]. Es ist bekannt, dass eine erhöhte Temperatur notwendig ist, um Niob elektrochemisch aus ILs abzuscheiden, wobei von 125 °C [86, 88] und 170 °C [87] in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSI}$  berichtet wird. Durch Erhöhung der Temperatur könnte so ein höherer Stromfluss generiert werden, welcher zu einer verbesserten Abscheidung von Niob führen könnte. Dieser Einfluss soll untersucht werden, weshalb alle Experimente bei Raumtemperatur, 100 °C und 150 °C in der Glaszelle (Abb. 3.7.2) durchgeführt werden. Bei einer Temperatur von 200 °C findet bei den vorgegebenen Potentialen eine Zersetzung des Elektrolyten statt, sodass weitere Untersuchung bei dieser Temperatur nicht vorgenommen werden (s. Anhang (III)). Alle Experimente werden dabei auf Kupfersubstraten realisiert, da dies für die abgeschiedenen Schichten zu einer verbesserten Haftung führt und weitere Analysen ermöglicht werden. So sind Gold und Niob beispielsweise für EDX-Analysen bei nahezu identischen Bindungsenergien zu finden, weshalb sie für diese Analyse nicht zu unterscheiden wären und keine Aussage über den Niobgehalt in den abgeschiedenen Schichten getroffen werden könnte.

### 4.2.1 Zyklovoltammetrische Studien zur Niobabscheidung

Bevor das elektrochemische Verhalten des Niobpräkursors in der gewählten Ionischen Flüssigkeit untersucht werden kann, muss die reine Ionische Flüssigkeit mittels CV betrachtet werden. Da die Abscheidungen unter Temperatureinfluss untersucht werden sollen, werden die Zyklen bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen, wobei Raumtemperatur, 100 und 150 °C eingestellt werden. Als Arbeitselektrode wird Kupfer, als Gegen- und Referenzelektrode wird Platin verwendet.

Die Ionische Flüssigkeit weist bei Raumtemperatur einen signifikanten Reduktionspeak C1 (Abb. 4.2.1, a, schwarze Kurve) auf. Dieser ist durch die Zersetzung des organischen Kations der IL gekennzeichnet. Bei Erhöhung der Temperatur auf 100 °C (Abb. 4.2.1 a, rote Kurve) werden zwei, bei 150 °C (Abb. 4.2.1 a, grüne Kurve) drei Reduktionsprozesse sichtbar. Dabei sind C1 (rote Kurve) und C1 bzw. C2 (grüne Kurve) auf Verunreinigungen der Ionischen Flüssigkeit zurückzuführen, welche durch die erhöhte Temperatur und die damit verringerte Viskosität auftreten können. Die Stromstärken bei diesen Reduktionspeaks sind jedoch um

mehr als eine Größenordnung kleiner als bei Zugabe von  $\text{NbF}_5$  (Abb. 4.2.1, b), weshalb diese Verunreinigungen bei den weiterführenden Experimenten keinen signifikanten Einfluss haben werden. Die Reduktionspeaks C2 (rote Kurve) und C3 (grüne Kurve) werden wiederum durch die Zersetzung der IL hervorgerufen.



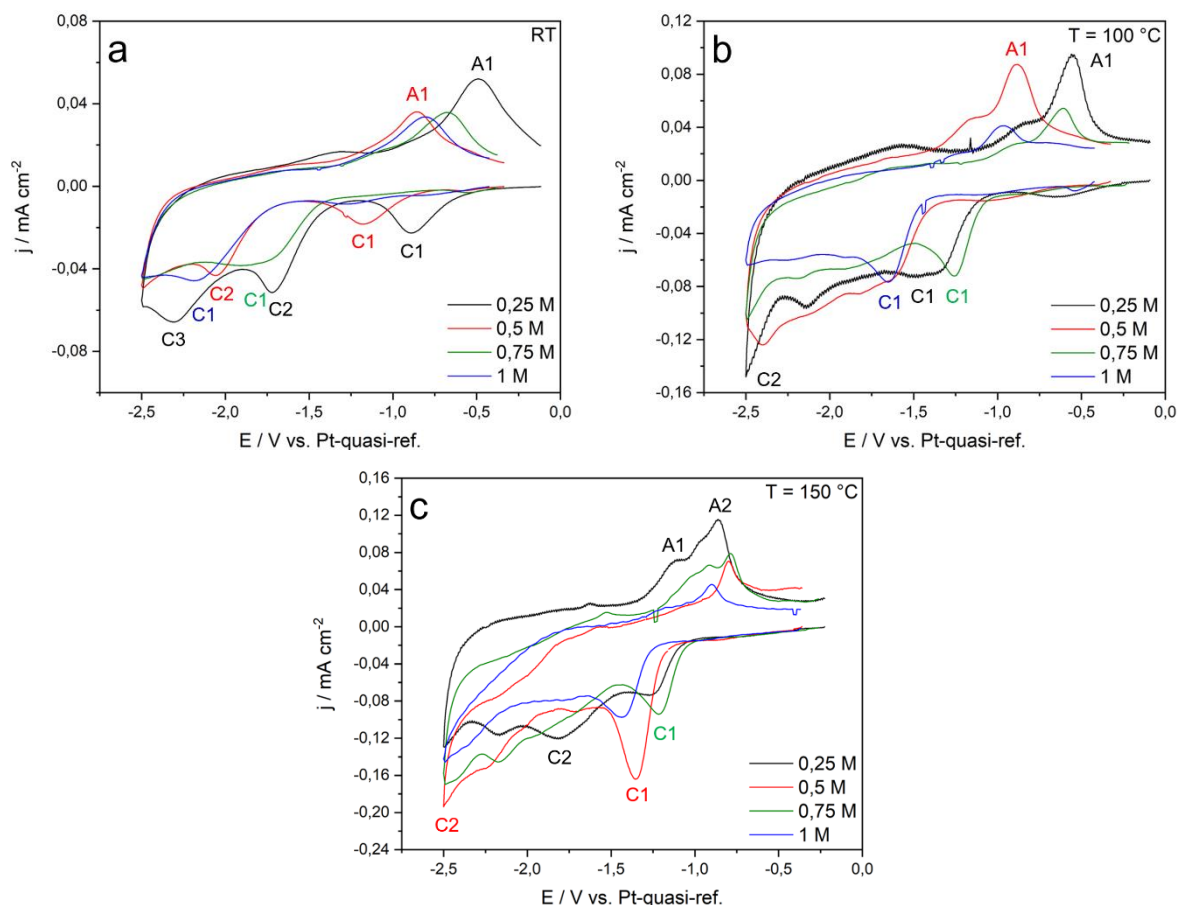
**Abb. 4.2.1: Zyklovoltammogramme von a) reiner IL  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  und b)  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,25 M  $\text{NbF}_5$  auf Kupfer.**

Die Zugabe von Niob(V)-fluorid bewirkt einen allgemeinen Anstieg der Stromdichte. Das CV bei Raumtemperatur (Abb. 4.2.1, b, schwarze Kurve) weist neben dem Beginn der Zersetzung der IL (C1) keine weiteren signifikanten Prozesse auf. Wird die Temperatur auf 100 °C (rote Kurve), bzw. 150 °C (grüne Kurve) erhöht, sind vier Reduktionspeaks zu erkennen (C1 - C4). Das elektrochemische Verhalten ist für beide Temperaturen identisch, weshalb dieses nur einmal beschrieben werden soll. Der Prozess C1 könnte auf die Adsorption der IL an die Elektrodenoberfläche hindeuten, während die Peaks C2 und C3 auf die Bildung von subvalenten  $\text{Nb}_x\text{F}_y$ -Spzies hindeuten könnten. In der Literatur ist die Abscheidung von Niob über zwei Reduktionsschritte beschrieben [87]. Dies bezieht sich jedoch auf die Verwendung von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSI}$  als Elektrolyten. Dabei wird die Reduktion von Nb(V) über Nb(III) zu Nb(0) beschrieben [87]. In  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  scheint dieser Prozess über mehrere Schritte abzulaufen. Für  $[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}$  unter Verwendung von  $\text{NbCl}_5$ , bei Temperaturen zwischen 90 und 160 °C, ist die Anwesenheit von Nb(V), Nb(IV) und Nb(III) mittels Raman-Spektroskopie nachgewiesen worden [150]. In Salzschnmelzen wird ein Mechanismus in drei Schritten über die Bildung von Nb(IV) und Nb(II) zu Nb(0) bei Temperaturen unterhalb von 630 - 650 °C beschrieben [151]. Im vorliegenden Fall kann anhand des Zyklovoltammogramms nicht eindeutig geklärt werden, in welchen Oxidationsstufen Nb genau vorliegt. Der Reduktionsprozess C4 bei -2,3 V kann der elektrochemischen Abscheidung von Niob zugeordnet werden und entspricht dem bekannten Wert bei Verwendung einer Referenzelektrode aus Platin [87]. Zwischen C3 und C4 kann eine

Schulter beobachtet werden, die möglicherweise auf die Legierungsbildung von Nb und Cu hindeutet.

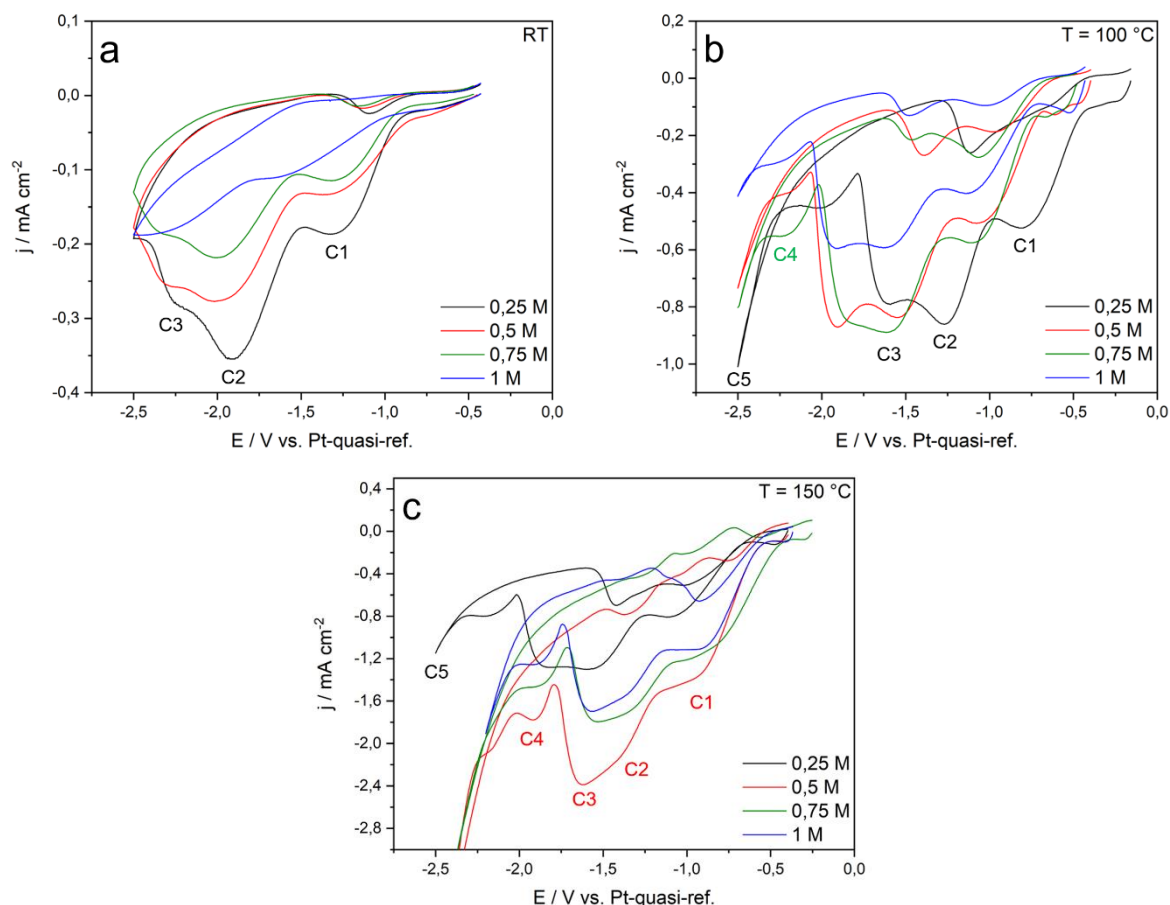
Die Zugabe eines Lithiumsalzes zum Elektrolyten verbessert die Qualität der abgeschiedenen Niobschichten, wobei bisher hauptsächlich LiF [86-88] oder LiTFSI [87] verwendet worden sind. Da in dieser Arbeit  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  als IL eingesetzt wird, soll der Einfluss von Litrifluormethansulfonat als Additiv untersucht werden. Durch die Verwendung des gleichen Anions, kann eine höhere Mischbarkeit von Salz und Ionischer Flüssigkeit erzielt werden. Dies eröffnet die Möglichkeit, Niob(V)-fluorid in verschiedenen molaren Verhältnissen mit dem Lithiumsalz zu mischen. Näher betrachtet werden sollen die Verhältnisse von  $\text{NbF}_5$  zu  $\text{LiTfO}$  von 1:1 (0,25 M:0,25 M) bis 1:4 (0,25 M:1 M). Die Mischung von 1 M  $\text{LiTfO}$  in der Ionischen Flüssigkeit stellt dabei die Mischbarkeitsgrenze dar, da bei Zugabe des Salzes die Viskosität des Elektrolyten stark ansteigt und dieser eine gelartige Struktur annimmt. Um das elektrochemische Verhalten des Lithiumsalzes in der Ionischen Flüssigkeit zu verstehen und zusätzlich die Temperaturabhängigkeit näher zu betrachten, wird die IL mit vier verschiedenen Konzentrationen von  $\text{LiTfO}$  gemischt und bei Raumtemperatur, 100 °C und 150 °C mittels CV charakterisiert. Die Zyklovoltammogramme sind in Abb. 4.2.2 dargestellt.

Das Verhalten von Lithiumsalzen in Ionischen Flüssigkeiten auf Kupfer- [152, 153] oder Platinsubstraten [152-154] ist in der Literatur aus Untersuchungen zu Lithium-Ionen-Batterien beschrieben. Dabei wurde der Fokus auf die elektrochemische Abscheidung von Lithium bzw. dessen Auflösung gelegt. Da diese Prozesse bei deutlich höheren Stromdichten und negativeren Potentialen stattfinden, werden kleinere, reduktive Prozesse, welche in diesem Diagramm vorliegen, nicht näher beschrieben. Der Reduktionsprozess C2 (c, rote Kurve) könnte aufgrund der erhöhten Temperatur und der damit verbundenen schnelleren Kinetik dem Beginn einer Lithiumabscheidung zugeordnet werden.



**Abb. 4.2.2: Zykelvoltammogramme von [Py<sub>1,4</sub>]TfO mit verschiedenen LiTfO-Konzentrationen bei a) Raumtemperatur, b) 100 °C und c) 150 °C auf Kupfer.**

Für die vorgelagerten Prozesse können daher an dieser Stelle nur Vermutungen geäußert werden. So ist bei diesen geringen Stromdichten ein Einfluss von Verunreinigungen des Elektrolyten oder des Kupfersubstrates nicht völlig auszuschließen, zusätzlich kann die Adsorption der IL an die Substratoberfläche eine Rolle spielen. Analog zum Verhalten von LiTFSI in [Py<sub>1,4</sub>]TFSI könnten die Prozesse C1 (Abb. 4.2.2, c, grüne bzw. rote Kurve) auch der Unterpotentialabscheidung von Li auf Cu zugeordnet werden [155]. Dabei wird zum einen eine dünne Schicht Lithium abgeschieden, bevor die Massenabscheidung bei negativeren Potentialen einsetzt, zum anderen kann auch die Bildung einer Li-Cu-Legierung auftreten [156], welche auch auf Gold bekannt ist [157]. Die korrespondierenden Reduktions- und Oxidationsprozesse sind mittels STM für Gold(111) nachgewiesen worden [157]. Da diese Arbeiten jedoch bei Raumtemperatur durchgeführt worden sind, könnte in den vorliegenden Messungen eine Verschiebung der Reduktionspotentiale vorliegen. Jedoch ist festzustellen, dass die Leitfähigkeit sich durch Erhöhung der Temperatur oder der Konzentration kaum verändert. Für alle Temperaturen sind jedoch Oxidationsprozesse (A1) zu erkennen, was zumindest auf eine teilweise stattfindende Rückoxidation der entstandenen Reduktionsprodukte hindeutet.



**Abb. 4.2.3: Zykelvoltammogramme von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,25 M  $\text{NbF}_5$  und verschiedenen  $\text{LiTfO}$ -Konzentrationen bei a) Raumtemperatur, b) 100 °C und c) 150 °C auf Kupfer.**

Zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur und der Konzentration des Lithiumsalzes, werden dem Elektrolyten, bestehend aus 0,25 M  $\text{NbF}_5$  und  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ , vier verschiedene Konzentrationen an  $\text{LiTfO}$  hinzugefügt. Dabei wird ausgehend von einer äquimolaren Lösung (0,25 M  $\text{NbF}_5$  und 0,25 M  $\text{LiTfO}$ ) das Verhältnis auf bis zu 1:4 (0,25 M  $\text{NbF}_5$  und 1 M  $\text{LiTfO}$ ) erhöht. Die zugehörigen Zykelvoltammogramme sind in Abb. 4.2.3 dargestellt.

Für Raumtemperatur (Abb. 4.2.3, a) sind drei Reduktionspeaks (C1 - C3) zu erkennen. Diese können analog zum Verhalten von  $\text{NbF}_5$  der Entstehung von Niob in verschiedenen Oxidationsstufen über die Bildung von subvalenten  $\text{Nb}_x\text{F}_y$ -Spezies zugeordnet werden. Der Abscheidungsprozess C4, welcher im Elektrolyten ohne Lithiumtriflat auftritt, fehlt hier. Dies kann auf den Einfluss von Lithiumionen auf die Oberflächenstruktur des Substrates hindeuten, welcher für Gold bekannt ist [158], wodurch eine Verschiebung des Reduktionspotentials des Kations der IL auftreten kann. Auffällig ist, dass die Stromdichte mit steigender Konzentration an  $\text{LiTfO}$  absinkt. Dieser Effekt kann durch die Erhöhung der Viskosität durch Zugabe von  $\text{LiTfO}$  begründet werden. Die Erhöhung der Temperatur auf 100 °C (Abb. 4.2.3, b) und 150 °C (Abb. 4.2.3, c) bewirkt in beiden Fällen das Auftreten eines weiteren Reduktionsprozesses (C4), welcher aufgrund der veränderten Kinetik auftritt und der elektrochemischen



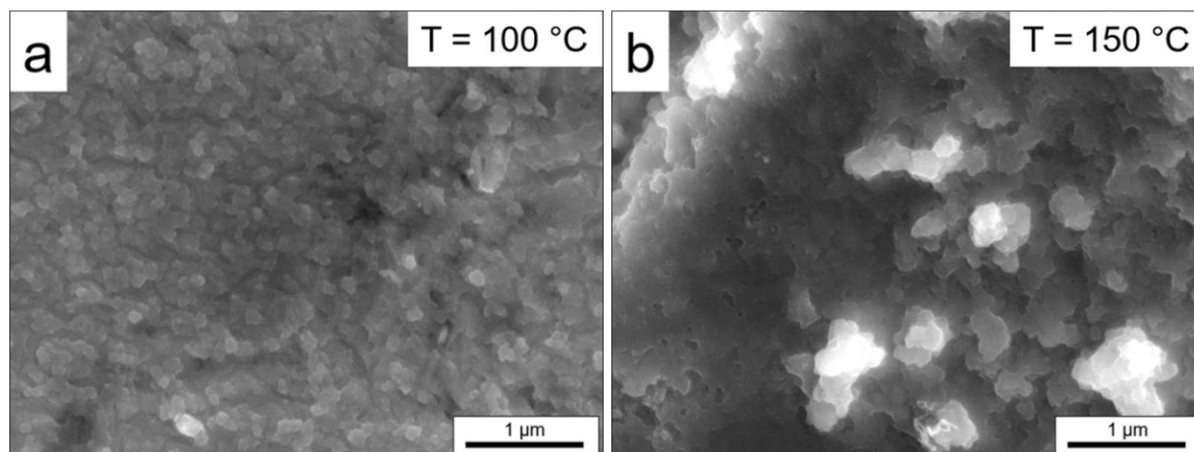
Abscheidung von Niob zuzuordnen ist. Der Verlauf mit vier Prozessen (C1 - C4) ist ähnlich zu dem von 0,25 M  $\text{NbF}_5$  in der Ionischen Flüssigkeit (Abb. 4.2.1, b), unterscheidet sich jedoch stark in der Intensität der einzelnen Peaks. Die Stromdichte sinkt bei Zugabe des Lithiumsalzes insgesamt, was auf die Erhöhung der Viskosität und der damit verbundenen Erniedrigung der Leitfähigkeit zurückzuführen ist. Die Peaks C1 - C3 sind bei Zugabe von  $\text{LiTfO}$  betragsmäßig größer als C4. Dies könnte auf eine bevorzugte Bildung von subvalenten  $\text{Nb}_x\text{F}_y$ -Spezies hindeuten, die durch die Anwesenheit von Lithiumtriflat verstärkt wird.

#### 4.2.2 Rasterelektronenmikroskopische Studien zur Niobabscheidung

Nachdem das komplexe elektrochemische Verhalten der Elektrolyte beschrieben worden ist, werden im Folgenden Abscheideversuche bei den entsprechenden Reduktionspotentialen durchgeführt. Über die Variation der Potentiale, der Temperatur oder der Versuchsdauer sollen die Schichten zunächst hergestellt und anschließend charakterisiert werden. Dazu wird im ersten Schritt die Abscheidung aus 0,25 M  $\text{NbF}_5$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  untersucht, welche mit den Schichten aus  $\text{NbF}_5$  und  $\text{LiTfO}$  in der IL verglichen werden soll.

Zunächst wird eine Schicht betrachtet, welche aus einem Elektrolyten, bestehend aus 0,25 M  $\text{NbF}_5$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ , auf Kupfer hergestellt wird. Dabei wird ein Reduktionspotential von -2,3 V angelegt, was dem Peak C4 (grüne Kurve) im Zyklovoltammogramm in Abb. 4.2.1, b entspricht. Da bei Raumtemperatur neben der beginnenden Zersetzung der IL kein Reduktionsprozess erkennbar ist, wird hier, analog zu den Experimenten bei höheren Temperaturen ein Potential von -2,3 V verwendet, was jedoch zu keiner abgeschiedenen Schicht auf dem Kupfersubstrat führt. Bei Erhöhung der Temperatur auf 100 bzw. 150 °C, für eine Versuchsdauer von 2 h kann eine dünne, gräuliche Schicht erhalten werden, deren zugehörige REM-Aufnahme in Abb. 4.2.4 abgebildet ist.

Die Abscheidungen werden nach dem Experiment zunächst mit reiner Ionischer Flüssigkeit ( $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ ) gespült, um Reste von nicht umgesetztem Niob(V)-fluorid zu entfernen. Im Anschluss erfolgt ein Reinigungsschritt mit Dichlormethan, welches in fünf einzelne Behälter gefüllt wird und in denen das Substrat nacheinander eingebracht wird. Diese Reinigung soll schrittweise zur Entfernung von Resten der Ionischen Flüssigkeit führen. Anschließend wird die Probe über ein verschlossenes Glas ins REM eingebracht und analysiert. Der Probenkontakt mit Luft wird dabei möglichst geringgehalten, um eine mögliche Oxidation zu minimieren.



**Abb. 4.2.4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Abscheidung aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,25 M  $\text{NbF}_5$  bei -2,3 V für 2 h, bei a) 100 °C und b) 150 °C auf Kupfer.**

Für diesen Elektrolyten sind nach einer Versuchsdauer von 2 h dünne Schichten auf dem Kupfersubstrat zu erkennen. Eine Erhöhung der Zeit führt dabei nicht zu höheren Schichtdicken, somit scheint das Wachstum gewissen Hemmungen zu unterliegen. Die entstandenen Strukturen weisen für eine Temperatur von 100 °C (a) Partikel mit einer Größe von etwa 120 nm auf. Wird die Temperatur auf 150 °C (b) erhöht, sind ebenfalls agglomerierte partikelartige Strukturen, mit einer Größe von etwa 200 bis 300 nm zu beobachten. Eine höhere Temperatur führt somit ungefähr zu einer Verdopplung der Partikelgröße. Zur Identifizierung dieser hergestellten Schichten wird eine EDX-Analyse durchgeführt, welche in Tabelle 4.2-1 zusammengefasst ist.

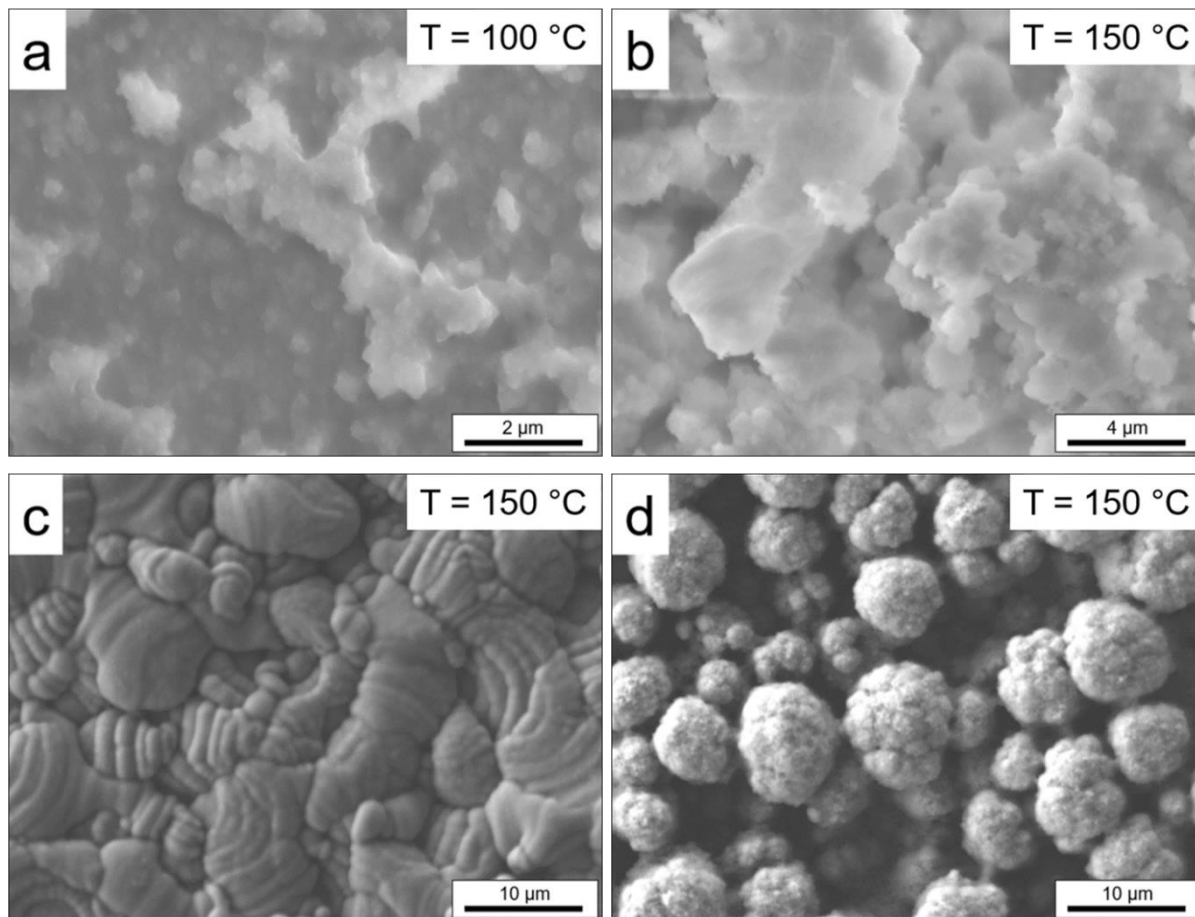
**Tabelle 4.2-1: EDX-Analyse der Abscheidungen aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,25 M  $\text{NbF}_5$  bei verschiedenen Temperaturen (Abb. 4.2.4) in Atom-%.**

Element	-2,3 V für 2 h bei 100 °C (a)	-2,3 V für 2 h bei 150 °C (b)
C	9	15
O	5	8
F	4	3
Nb	2	6
S	1	14
Cu	73	50
Andere Elemente	5	3

Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass der Gehalt an Niob in beiden Fällen relativ gering ist (2 und 6 Atom-%), sich jedoch durch Temperaturerhöhung verbessern lässt. Die Anteile an Kohlenstoff, Fluor und Schwefel weisen auf Reste der Ionischen Flüssigkeit hin, welche nicht durch den Reinigungsvorgang entfernt werden können. Kupfer ist dem Substrat selbst zuzuordnen, wobei der niedrigere Anteil bei einer Temperatur von 150 °C auf eine größere Schichtdicke hinweist. Zu den anderen Elementen, die in Tabelle 4.2-1 aufgeführt sind, zählt Aluminium, welches auf den Probenträger im Rasterelektronenmikroskop selbst zurückzuführen ist, allerdings für die Auswertung der Strukturen nicht weiter von Bedeutung ist. Durch die agglomerierten Partikel, die sich bei 150 °C bilden, sind wahrscheinlich mehr Hohlräume in der Schicht zu finden, in die IL eingelagert werden kann und eine Reinigung erschwert. So sind die höheren Anteile an Kohlenstoff und Schwefel zu erklären. Der vorhandene Sauerstoff weist darauf hin, dass diese Strukturen zumindest teilweise während des Probentransports ins REM oxidiert werden. Die Abscheidung von Niob aus  $\text{NbF}_5$  kann nicht durch andere Potentiale oder verlängerte Versuchszeiten verbessert werden, deswegen wird Lithiumtriflat ( $\text{LiTfO}$ ) hinzugegeben, um dessen Einfluss zu untersuchen und die Herstellung von Nb zu verbessern.

Zu diesem Zweck wird zunächst ein molares Verhältnis von  $\text{NbF}_5$  zu  $\text{LiTfO}$  von 1:1, in beiden Fällen eine Konzentration von 0,25 M, verwendet. Die Substrate werden nach den Versuchen wieder mit reiner IL und Dichlormethan gespült und anschließend ins REM eingebracht. Die entsprechenden zykovoltammetrischen Messungen (Abb. 4.2.3) weisen verschiedene Reduktionsprozesse auf, wobei die Synthese von Niob dem vierten Reduktionsprozess (C4, b und c) zugeordnet wird. Dennoch werden an den Peaks C1 - C3 Abscheideversuche durchgeführt, welche für C1 und C2 keinerlei Strukturen ergeben. Für die Prozesse C3 (bei 150 °C) und C4 (bei 100 und 150 °C) können Strukturen erhalten werden, welche in Abb. 4.2.5 gezeigt werden. Eine Abscheidung bei 100 °C (a) wird beim Reduktionsprozess C4 (Abb. 4.2.3, b, schwarze Kurve und einem Potential von -1,85 V) für 2 h durchgeführt. Die REM-Aufnahmen zeigen eine dünne, aus agglomerierten Partikeln bestehende Schicht mit einer Größe von etwa 250 nm. Wird die Temperatur auf 150 °C erhöht, so führt eine Synthese bei C3 (Abb. 4.2.3, c, schwarze Kurve) bei einem Potential von -1,9 V für 2 h zu plättchenartigen Strukturen, welche an die SEI (engl. *solid electrolyte interface*) von Lithiumionenbatterien erinnern. Diese kann u a. aus LiF bestehen [159], somit kann diese Schicht also auf eine mögliche Bildung von fluorhaltigen Clustern, bspw.  $\text{Nb}_x\text{F}_y$ -Clustern (subvalente Niobfluorid-Cluster), welche den vorgelagerten Reduktionspeaks zugeordnet werden [87] oder die Bildung von LiF zurückgeführt werden. Wird das Reduktionspotential auf -2,3 V für 2 h bei einer Temperatur von 150 °C gesetzt (C4 in Abb. 4.2.3, c, schwarze Kurve) so ist eine gräuliche, schwarze Schicht auf dem Kupfersubstrat zu erkennen, die zwei verschiedenartige Strukturen

beinhaltet, welche im oberen (c) und unteren Bereich (d) der in den Elektrolyten eingetauchten Fläche des Kupfersubstrates zu finden sind. So sind zum einen übereinanderliegende Inseln zu erkennen (c), welche teilweise bis zu 10  $\mu\text{m}$  breit sind. Zum anderen sind annähernd kugelförmige Gebilde entstanden, die einen Durchmesser von etwa 7 bis 8  $\mu\text{m}$  aufweisen.



**Abb. 4.2.5:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Abscheidung aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,25 M  $\text{NbF}_5$  und 0,25 M  $\text{LiTfO}$  auf Kupfer a) bei 100 °C und -1,85 V für 2 h, b) bei 150 °C und -1,9 V für 2 h sowie c) und d) bei 150 °C und -2,3 V für 2 h.

Zur Analyse dieser verschiedenen Strukturen werden EDX-Analysen angefertigt, welche in Tabelle 4.2-2 zusammengefasst sind. Die Daten bei 100 °C (Abb. 4.2.5, a) zeigen einen im Vergleich zur Messung ohne  $\text{LiTfO}$  bei 100 °C einen höheren Anteil an Niob (6 zu 2 Atom-%), jedoch bei deutlich erhöhten Gehalten an Kohlenstoff (24 Atom-%) und Sauerstoff (22 Atom-%). Diese weisen auf eine Oxidation der entstandenen Schicht hin, allerdings ebenfalls auf Überreste der Ionischen Flüssigkeit, welche durch den Reinigungsvorgang nicht entfernt werden können. Der höchste Anteil in dieser Probe besteht aus Fluor, mit etwa 30 Atom-%. Da Lithium nicht im EDX erfasst werden kann, kann an dieser Stelle nicht exakt festgestellt werden, wie das Fluor hier gebunden ist. Das Verhältnis von Fluor zu Niob von 5:1 deutet jedoch darauf hin, dass es sich um Niob(V)-fluorid handeln könnte. Dies würde jedoch

voraussetzen, dass keine elektrochemische Umsetzung des Nb-Präkursors stattgefunden hätte, was jedoch aufgrund der Herstellung einer relativ dicken und deckenden Schicht (nur etwa 10 Atom-% Kupfer in der Messung) sowie der Verwendung eines Potentials, bei dem keine Zersetzung des Elektrolyten stattfindet, ausgeschlossen werden kann.

**Tabelle 4.2-2: EDX-Analyse der Abscheidungen aus [Py<sub>1,4</sub>]TfO mit 0,25 M NbF<sub>5</sub> und 0,25 M LiTfO bei verschiedenen Temperaturen (Abb. 4.2.5) in Atom-%.**

Element	-1,85 V für 2 h bei 100 °C (a)	-1,9 V für 2 h bei 150 °C (b)	-2,3 V für 2 h bei 150 °C (c)	-2,3 V für 2 h bei 150 °C (d)
C	24	k. A.	k. A.	6
O	22	k. A.	k. A.	18
F	30	95	86	61
Nb	6	3	14	11
S	6	k. A.	k. A.	2
Cu	10	2	k. A.	1
Andere Elemente	1	k. A.	k. A.	k. A.

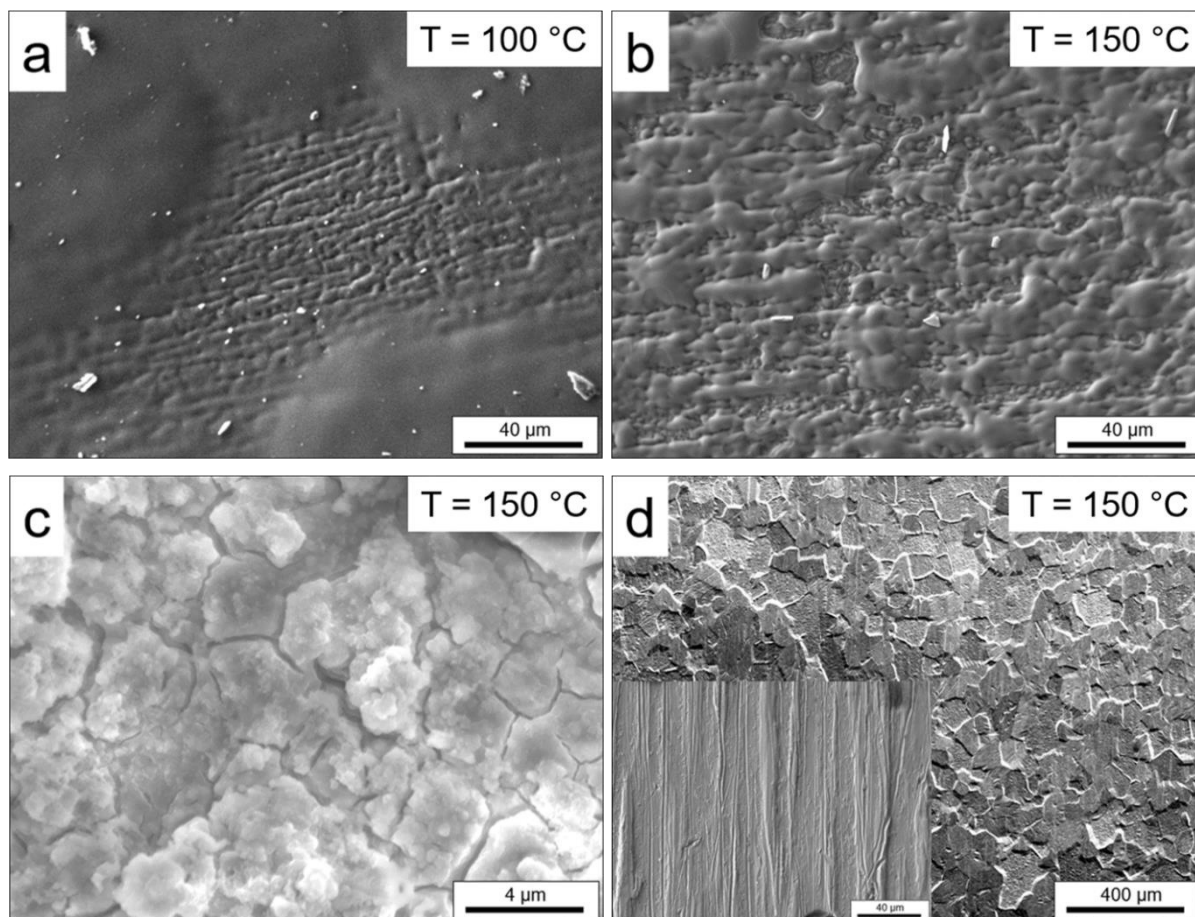
Wird eine Abscheidung am Reduktionspeak C3 (b), also einem Potential durchgeführt, das nicht der Reduktion zu elementarem Niob zugeordnet wird, so sind neben Niob, Fluor und Kupfer, keine weiteren Elemente messbar. Der hohe Anteil an Fluor von 95 Atom-%, bei einem Gehalt an Niob von nur 3 Atom-%, deutet stark auf die Herstellung von LiF hin. Das Verhältnis von Nb zu F beträgt 1:32 und ist nicht allein durch die Bildung einer Nb<sub>x</sub>F<sub>y</sub>-Struktur zu erklären, somit wird die Annahme, dass die hergestellte Schicht zumindest teilweise aus LiF besteht, unterstützt. Die Anwesenheit von subvalenten Niobfluorid-Clustern kann an dieser Stelle nicht genauer beurteilt werden, da über EDX nicht die exakten Bindungsverhältnisse der Schichten bestimmt werden können. Die beiden verschiedenen Strukturen, welche bei -2,3 V und 150 °C hergestellt worden sind, weisen auch in ihrer Zusammensetzung deutliche Unterschiede auf. Die Dicke der Schichten ist vergleichbar (max. 1 Atom-% Cu). Auffällig ist, dass in der ersten Struktur (c) außer Niob und Fluor, keine weiteren Elemente messbar sind. Der Anteil an Fluor mit 86 Atom-% ist dabei etwa sechsmal so hoch, wie der von Nb (14 Atom-%). Der Gehalt an Niob ist deutlich höher, als bei allen bisherigen Messungen. Wie die Bindungsverhältnisse in diesen Strukturen exakt sind, kann an dieser Stelle nicht weiter bestimmt werden. Jedoch ist auch hier die Anwesenheit von LiF nicht auszuschließen, da das Verhältnis von Nb und F sich

von der Ausgangssubstanz ( $\text{NbF}_5$ ) unterscheidet. In derselben Probe (d) ist auch eine andere Zusammensetzung zu finden. Dabei ist der Anteil an Niob mit 11 Atom-% jedoch mit dem aus (c) vergleichbar. Allerdings ist der Gehalt an Fluor deutlich geringer (61 zu 86 Atom-%), wobei jedoch das Verhältnis von Nb zu F mit etwa 5,5 sehr ähnlich ist. Neben Sauerstoff, mit 18 Atom-%, welcher auf eine zumindest teilweise stattfindende Oxidation hinweist, ist Kohlenstoff, aus Resten oder, aufgrund der kugelförmigen Struktur, Einlagerungen der ionischen Flüssigkeit vorhanden. Im Vergleich zu Messungen ohne die Zugabe von  $\text{LiTfO}$  weisen diese abgeschiedenen Strukturen einen deutlich höheren Anteil an Niob auf, der jedoch an einen deutlich höheren Fluorgehalt gekoppelt ist. Im Folgenden wird die  $\text{LiTfO}$ -Konzentration auf 0,5 M erhöht (Abb. 4.2.6), wobei die Abscheidedauer auf 20 h erhöht werden muss, um messbare Schichten zu erhalten.

Die Messergebnisse bei einem molaren Verhältnis von  $\text{NbF}_5$  zu  $\text{LiTfO}$  von 1:1 haben sehr hohe Anteile an Fluor in den EDX-Analysen ergeben, zusätzlich können geringe Anteile durch Einlagerungen der ionischen Flüssigkeit festgestellt werden. Um diese Verunreinigungen zu verringern, wird ab einem molaren Verhältnis von 1:2 der Reinigungsprozess verändert. Zu diesem Zweck werden die Substrate nicht mehr mit reiner ionischer Flüssigkeit und Dichlormethan gewaschen, sondern über die Kombination der reinen IL, Isopropanol, Acetonitril und Aceton. Die ionische Flüssigkeit und Isopropanol sollen dabei die nicht umgesetzten Edukte und erste IL-Reste entfernen. Acetonitril und Aceton sollen möglicherweise entstandenes  $\text{LiF}$  von der Substratoberfläche entfernen [160].

Die elektrochemische Abscheidung bei -2,15 V für 20 h und 100 °C (Abb. 4.2.6, a) führt zu einer deckenden, schwarzen, leicht gräulich schimmernden Schicht, welche jedoch im REM gewisse Verunreinigungen zeigt, die auch durch den optimierten Spülvorgang nicht entfernt werden konnten. Wird die Temperatur auf 150 °C erhöht (b), ist eine zusammenhängende, und größere Struktur als bei 100 °C entstanden, welche den Eindruck einer verlaufenden Schmelze erweckt. Dabei sind keine Verunreinigungen erkennbar, die für unscharfe Bereiche in der REM-Aufnahme sorgen. Für diese Konzentrationen soll zusätzlich der Einfluss der Gegenelektrode untersucht werden. Zu diesem Zweck wird die bisherige Gegenelektrode aus Platin durch ein Niobblech ersetzt und der Versuch wiederholt. Der Verlauf des Zyklovoltammogramms ist dabei identisch zum Experiment mit der Platingegenelektrode, daher wird eine Abscheidung am Reduktionspeak C4, bei einem Potential von -1,85 V für 20 h durchgeführt. Die REM-Aufnahmen der entstandenen Schicht ist in Abb. 4.2.6, c zu sehen. Sie zeigt aufgebrochene Inselstrukturen, auf denen sich partikelartige Gebilde befinden. Die Inseln besitzen einen Durchmesser von etwa 1,5 bis 2,5  $\mu\text{m}$ , die Partikel von etwa 0,8 bis 2  $\mu\text{m}$ . Diese Strukturen unterscheiden sich deutlich von denen, die mit Platin als GE erhalten wurden (b). Ein Vergleich des Niobbleches vor und nach dem Versuch (d) zeigt, wie aus der vorher

polierten Struktur (eingefügt) eine kristalline Abtragung der Oberfläche stattgefunden hat. Um den Effekt dieser Auflösung zu untersuchen, wurde das Niobblech vor und nach dem Experiment gewogen. Dabei wurde ein Gewichtsverlust von etwa 17 mg festgestellt, was einer Stoffmenge von 0,182 mmol entspricht und auf die Auflösung der Gegenelektrode, während der Niobabscheidung an der Arbeitselektrode hinweist.



**Abb. 4.2.6:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Abscheidung aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,25 M  $\text{NbF}_5$  und 0,5 M  $\text{LiTfO}$  bei a) 100 °C und -2,15 V für 20 h, b) 150 °C und -2,1 V für 20 h, c) 150 °C und -1,85 V für 20 h mit Nb als GE auf Kupfer und d) Nb-Blech (GE) nach der Abscheidung, eingefügt: Aufnahme des Bleches vor dem Experiment.

Die EDX-Analyse dieser Strukturen (Tabelle 4.2-3) zeigt bei 100 °C (a) einen Niobgehalt von 8 Atom-%, bei 81 Atom-% Fluor und somit einem Verhältnis von Nb zu F von etwa 1:10, was nicht durch den Präkursor erklärt werden kann. Auch in diesem Fall liegt die Vermutung nahe, dass  $\text{LiF}$  als Nebenprodukt entstanden ist. Der Sauerstoffanteil von 8 Atom-% deutet auf eine teilweise stattfindende Oxidation hin, wobei der geringe Anteil an Kupfer (2 Atom-%) auf eine relativ dicke, deckende Abscheidung hinweist. Bei Erhöhung der Temperatur auf 150 °C (c) ist eine vergleichbare Zusammensetzung erkennbar. Der Anteil an Niob ist geringfügig höher (11

gegenüber 8 Atom-%). Das Verhältnis von Nb zu F, welches mit einem Anteil von 83 Atom-% vorliegt, beträgt in diesem Fall etwa 1:7,5. Auch hier ist die Anwesenheit von nicht umgesetztem Edukt auszuschließen und das Fluor muss anders gebunden sein.

**Tabelle 4.2-3: EDX-Analyse der Abscheidungen aus [Py<sub>1,4</sub>]TfO mit 0,25 M NbF<sub>5</sub> und 0,5 M LiTfO bei verschiedenen Temperaturen (Abb. 4.2.6) in Atom-%.**

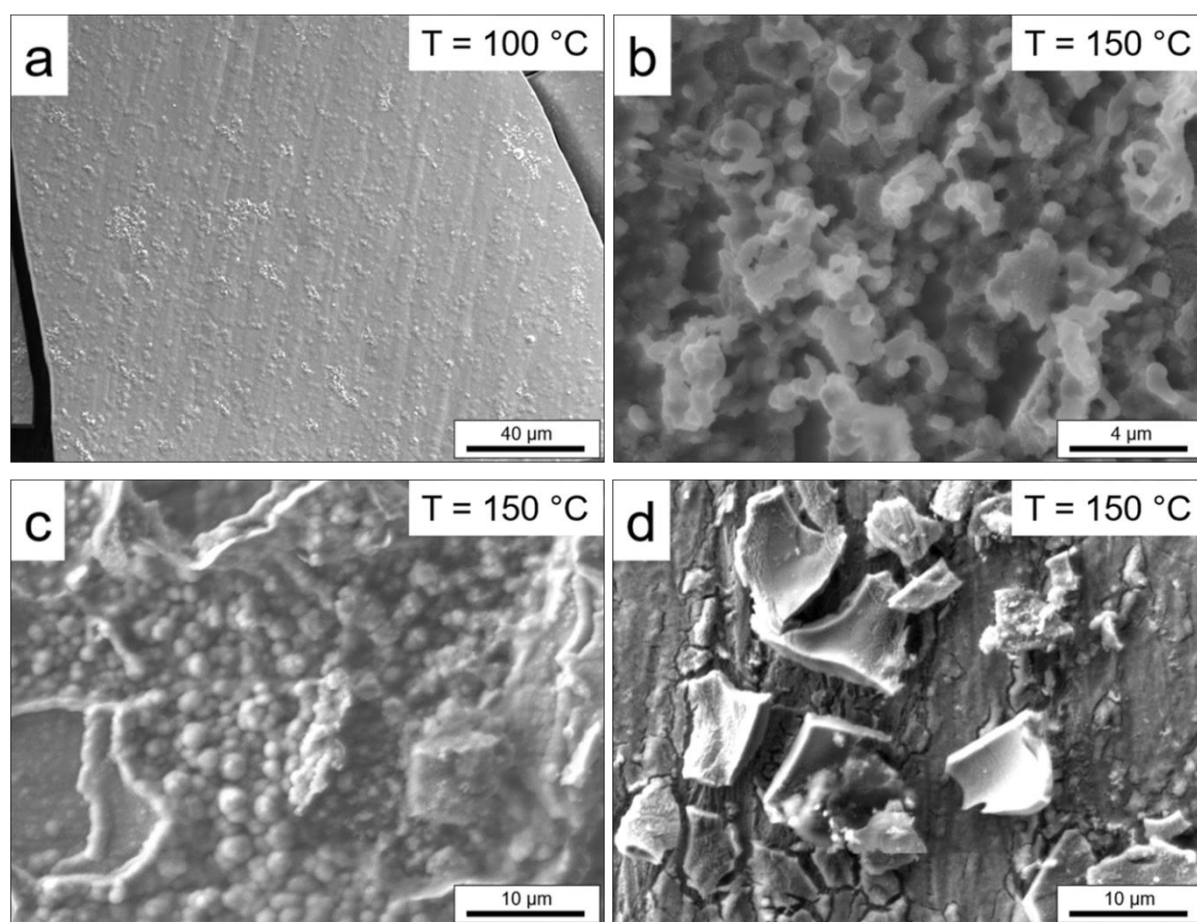
Element	-2,15 V für 20 h bei 100 °C (a)	-2,1 V für 20 h bei 150 °C (b)	-1,85 V für 20 h bei 150 °C mit Nb als GE (c)	Nb-Blech als GE vor und nach dem Versuch (d)
C	k. A.	k. A.	13	k. A.
O	8	k. A.	38	k. A.
F	81	83	32	k. A.
Nb	8	11	15	100
S	k. A.	4	k. A.	k. A.
Cu	2	2	2	k. A.
Andere Elemente	1	k. A.	k. A.	k. A.

Wird Niob statt Platin als Gegenelektrode in der Zelle verwendet, ist ein noch höherer Anteil an Nb (15 Atom-%) vorhanden, bei einem deutlich geringeren Gehalt an Fluor (32 Atom-%) und einem Verhältnis von Nb zu F von etwa 1:2. Zusätzlich zeigt diese Schicht einen hohen Anteil an Sauerstoff (38 Atom-%) sowie 13 Atom-% Kohlenstoff. Durch den Wechsel der GE und die damit verbundene Änderung der Struktur, scheinen sich Überreste der Ionischen Flüssigkeit in der Schicht eingelagert zu haben, wobei zusätzlich eine durch die Strukturänderung induzierte Oxidation der Schicht stattgefunden haben könnte. Durch die Auflösung der Nb-Gegenelektrode findet ein anderer, korrespondierender Oxidationsprozess statt, der sich von jenem mit Platin als GE unterscheiden muss. Da diese Oxidationen für beide Fälle nicht weiter untersucht werden sollen, lässt sich keine Aussage darüber treffen, welcher Prozess exakt an Pt abläuft und welchen Einfluss dies auf den Elektrolyten selbst hat. Eindeutig ist jedoch, dass Niob nicht die elektrochemische Stabilität von Platin aufweist und dies zu einer Veränderung der Struktur und Zusammensetzung der abgeschiedenen Schicht führt. Das verwendete Nioblech wird nach dem Versuch ebenfalls mit Aceton gereinigt und anschließend analysiert. Dabei zeigt sich, dass es vor und nach dem Versuch ausschließlich aus Niob besteht (d). Insgesamt hat sich der veränderte Reinigungsprozess über Ionische



Flüssigkeit, Isopropanol, Acetonitril und Aceton als sinnvoll erwiesen, da Verunreinigungen durch IL-Reste minimiert werden können und kein Kohlenstoff mehr in der EDX-Analyse zu finden ist, allerdings scheint auch über diesen Prozess eine Entfernung von vermutlich gebildetem LiF nicht möglich zu sein. Da diese Reinigungsschritte jedoch die Qualität der REM-Aufnahmen und EDX-Messungen verbessert haben, wird er auch für die kommenden Analysen angewendet. Die Ausnahme bildet die Abscheidung mit Nb als GE, wobei dort jedoch, wie bereits beschrieben, andere Prozesse von Bedeutung sein könnten.

Wird die Konzentration von  $\text{NbF}_5$  konstant gehalten und die  $\text{LiTfO}$ -Konzentration auf 0,75 M erhöht (molares Verhältnis von 1:3), so lassen sich die in Abb. 4.2.7 gezeigten Strukturen erhalten.



**Abb. 4.2.7:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Abscheidung aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,25 M  $\text{NbF}_5$  und 0,75 M  $\text{LiTfO}$  auf Kupfer bei a) 100 °C und -2,2 V für 1 h, b) 150 °C und -1,55 V für 1 h, c) 150 °C und -2,25 V für 20 h und d) 150 °C und -2,0 V für 20 h.

Die Herstellung einer Schicht bei 100 °C (Abb. 4.2.7, a) zeigt ein Bruchstück einer ungleichmäßigen Struktur, auf dem leichte Erhebungen zu erkennen sind, welche eine Größe

von etwa 2  $\mu\text{m}$  aufweisen. Bei 150  $^{\circ}\text{C}$  und einer Synthese bei -1,55 V, welches dem Reduktionspeak C3 (s. Abb. 4.2.3) entspricht, sind zusammenhängende, unregelmäßige Strukturen erkennbar (b), wobei das verwendete Potential dem entspricht, welches für  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfSI}$  und  $\text{NbF}_5$  unter Zugabe von LiF auf Kupfer verwendet worden ist [88]. Ein Vergleich zur Abscheidung aus 0,25 M  $\text{NbF}_5$  und 0,25 M  $\text{LiTfO}$  (Abb. 4.2.5, b) zeigt abweichende Gebilde. Während bei einer äquimolaren Lösung (Abb. 4.2.5) plättchenartige Strukturen entstehen, sind hier (Abb. 4.2.7) eher agglomerierte Partikel erkennbar. Die Konzentration von  $\text{LiTfO}$  scheint somit einen direkten Einfluss auf die Entstehung solcher möglichen  $\text{Nb}_x\text{F}_y$ -Cluster zu haben. Wird eine Abscheidung bei einem Potential von -2,25 V für 20 h durchgeführt (Abb. 4.2.7, c) so sind stellenweise annähernd kugelförmige Partikel entstanden, welche jenen, aus äquimolarer Lösung ähneln (Abb. 4.2.5, d). Aufgrund der Vermutung, dass sich LiF durch den Reduktionsprozess von Niob als Nebenprodukt bildet, wird entgegen des üblichen Reinigungsprozesses, eine Probe nach dem Experiment zunächst mit reiner IL gespült, bevor sie aus der Handschuhbox entfernt und mit entionisiertem Wasser gereinigt wird. Die Analyse dieser Schicht (d) ergibt einige Bruchstücke auf einer porös wirkenden Struktur. Die Bruchstücke haben eine Größe von etwa 7 bis 8  $\mu\text{m}$  und weisen teilweise gerade Kanten auf. Die Zusammensetzung dieser Strukturen ist in Tabelle 4.2-4 dargestellt.

**Tabelle 4.2-4: EDX-Analyse der Abscheidungen aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,25 M  $\text{NbF}_5$  und 0,75 M  $\text{LiTfO}$  bei verschiedenen Temperaturen (Abb. 4.2.7) in Atom-%.**

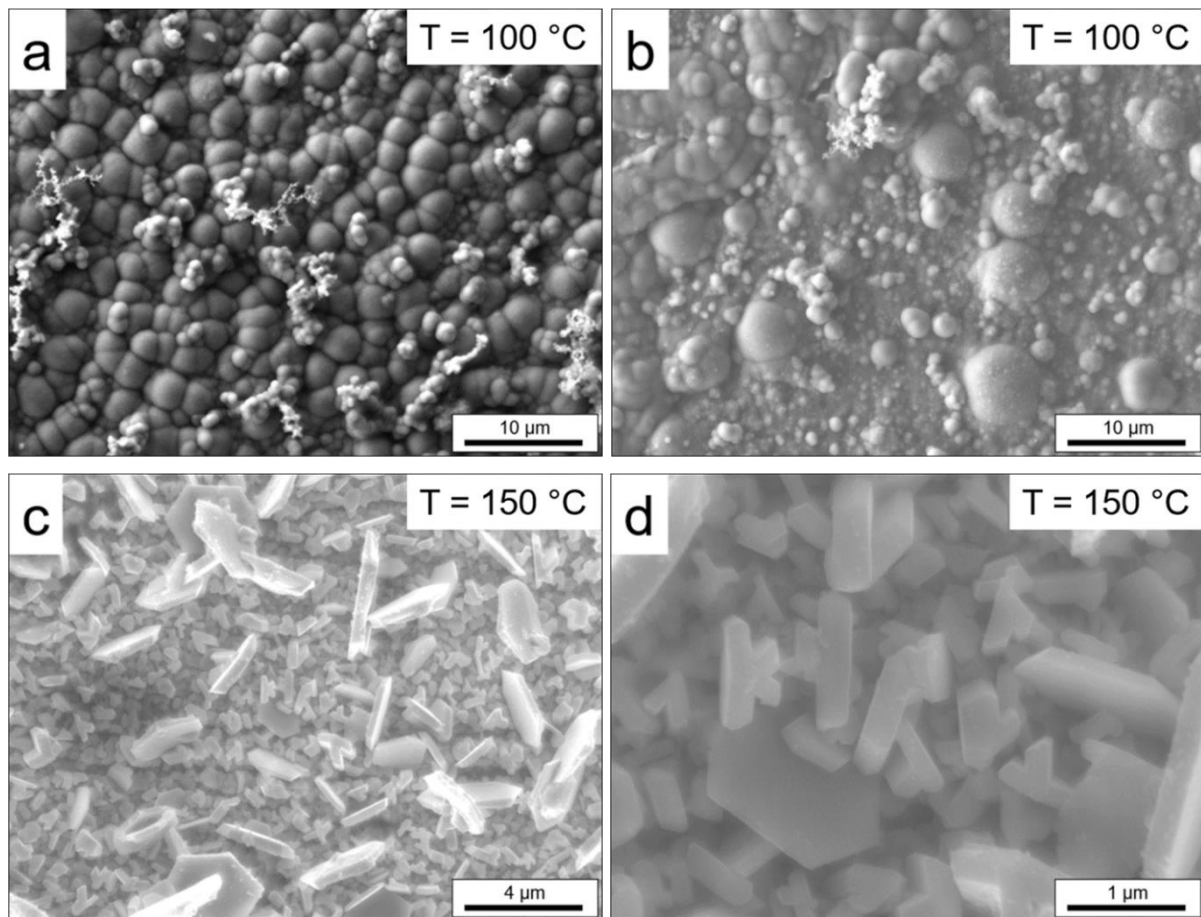
Element	-2,2 V für 1 h bei 100 $^{\circ}\text{C}$ (a)	-1,55 V für 1 h bei 150 $^{\circ}\text{C}$ (b)	-2,25 V für 20 h bei 150 $^{\circ}\text{C}$ (c)	-2,0 V für 20 h bei 150 $^{\circ}\text{C}$ (d)
C	k. A.	2	<1	k. A.
O	11	25	22	60
F	24	56	41	6
Nb	5	7	24	16
S	k. A.	4	6	k. a.
Cu	59	6	6	18
Andere Elemente	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.

Der Anteil an Niob bei der Abscheidung bei 100  $^{\circ}\text{C}$  (a) ist mit denen aus den anderen Konzentrationen nahezu identisch (5 gegenüber 8 bzw. 6 Atom-%). Der Sauerstoffanteil von 11 Atom-% weist auf eine geringfügige Oxidation der hergestellten Schicht hin und ist mit dem aus 0,25 M  $\text{NbF}_5$  und 0,5 M  $\text{LiTfO}$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  vergleichbar (8 Atom-%, Tabelle 4.2-3). Der

Fluorgehalt ist mit 24 Atom-% eher mit der Abscheidung aus einer äquimolaren Lösung (30 Atom-%) vergleichbar und ist deutlich niedriger, als bei einem molaren Verhältnis von 1:2 (81 Atom-%). Das Verhältnis von Nb zu F beträgt in diesem Fall 1:5 und entspricht dem des Präkursors. Die Abwesenheit von Kohlenstoff und Schwefel weist auf die Entfernung der ionischen Flüssigkeit während des Reinigungsprozesses hin, wobei der Kupfergehalt (59 Atom-%) auf eine dünne hergestellte Schicht hinweist. Wird die Temperatur auf 150 °C erhöht und ein Abscheidepotential von -1,55 V eingestellt, zeigt die EDX-Analyse einen Niobanteil von 7 Atom-%, der im Vergleich zu einer Synthese aus einer äquimolaren Lösung am gleichen Reduktionspeak (Tabelle 4.2-2, b) mehr als doppelt so hoch ist. Auffällig ist der deutlich niedrigere Fluorgehalt, der mit 56 Atom-% deutlich unter dem aus der vergleichbaren Messung liegt (Tabelle 4.2-2, b, 95 Atom-%). Zusätzlich ist ein Sauerstoffanteil von 25 Atom-% festzustellen, der auf eine Oxidation dieser Schicht hindeutet. Die Erhöhung der Lithiumtriflatkonzentration bewirkt also eine eindeutige Veränderung der Gestalt und Zusammensetzung der erhaltenen Struktur. Das Verhältnis von Nb zu F ändert sich von 1:32 auf 1:8 und könnte der Veränderung der  $Nb_xF_y$ -Cluster bzw. der veränderten Entstehung von LiF zuzuordnen sein. Jedoch darf der Anteil an Sauerstoff nicht vernachlässigt werden, welcher nur bei einem molaren Verhältnis von 1:3 auftritt. Dies könnte auf eine mögliche Oxidation der subvalenten Niobfluorid-Spezies zu Nioboxyfluorid-Spezies hindeuten, die bei einem Verhältnis von 1:1 nicht vorkommt. Die beim Reduktionsprozess C4 hergestellte Schicht weist einen verhältnismäßig hohen Anteil an Niob von 24 Atom-% auf, bei einem Fluorgehalt von 41 Atom-%, was zu einem Verhältnis von Nb zu F von knapp 1:1,7 führt. Dies zeigt eindeutig eine elektrochemische Umsetzung des Niob(V)-fluorids, wobei auch für diese Struktur eine Oxidation (Sauerstoffanteil von 22 Atom-%) festgestellt werden kann. Eine analog hergestellte Probe, die mit reiner IL und Wasser gereinigt worden ist, weist einen deutlich niedrigeren Gehalt an Fluor von 6 Atom-% auf und kann der Entfernung von möglicherweise entstandenem LiF zugeordnet werden. Durch die Verwendung von Wasser findet eine Oxidation statt und der Sauerstoffgehalt steigt auf 60 Atom-%. Der Anteil an Nb ist dabei mit 16 Atom-% niedriger als bei der herkömmlichen Reinigung mit IL, Isopropanol, Acetonitril und Aceton, jedoch wird durch die Reinigung mit Wasser ein Teil der Schicht abgetragen, wodurch sie dünner ist und durch den erhöhten Anteil an Kupfer von 18 Atom-% bestätigt wird. Das Verhältnis von Nb zu F beträgt in diesem Fall 1:0,4 und deutet auf die Synthese einer Schicht hin, die weitestgehend frei von möglichen subvalenten  $Nb_xF_y$ -Clustern und LiF ist. Somit kann von einer Abscheidung einer Niob-Schicht ausgegangen werden, welche durch Luftkontakt oxidiert sein könnte.

Im letzten Schritt wird die Abscheidung für ein molares Verhältnis von  $NbF_5$  zu  $LiTfO$  von 1:4 (0,25 M und 1 M) in  $[Py_{1,4}]TfO$  untersucht. Die hergestellten Schichten sind in Abb. 4.2.8

gezeigt. Bei diesen Konzentrationen kann auch für eine Temperatur von 100 °C eine deckende, schwarz-gräuliche Schicht erhalten werden, welche aus dicht aneinander liegenden kugelförmigen Gebilden besteht (a). Die Größe dieser Gebilde beträgt etwa 2,5 µm und ähnelt Strukturen, welche für ein molares Verhältnis von 1:1 bei 150 °C (Abb. 4.2.5, d) und 1:3 bei 150 °C (Abb. 4.2.7, c) abgeschieden werden konnten. Die erhöhte Konzentration an Lithiumtriflat scheint somit einen ähnlichen Einfluss auf die Abscheidung zu haben wie die höhere Temperatur für niedrigere Konzentrationen. Jedoch kann sich die Partikelgröße der kugelförmigen Gebilde unterscheiden, wie in Abb. 4.2.8, b zu erkennen ist. Diese können auch Größen zwischen 1,3 und 6 µm annehmen und weniger nah aneinander liegen. Bei Temperaturerhöhung auf 150 °C (c, d) sind kristalline Strukturen, mit Kantenlängen im Bereich von 0,5 bis 1 µm erkennbar. Niob liegt in einem kubisch-raumzentriertem [64], LiF, analog zu NaCl, in einem kubisch-flächenzentriertem Kristallgitter [161] vor. Somit könnte es sich bei der vorliegenden Struktur um kristallines Niob handeln, welches gemeinsam mit LiF abgeschieden wird und nebeneinander vorliegt. Die EDX-Analyse dieser Strukturen ist in Tabelle 4.2-5 aufgeführt.



**Abb. 4.2.8:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Abscheidung aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,25 M  $\text{NbF}_5$  und 1 M  $\text{LiTfO}$  bei a) 100 °C und -2,15 V für 20 h, b) 100 °C und -2,25 V für 20 h, und 150 °C und -2,15 V für 20 h bei c) 21 µm x 16 µm und d) 5,3 µm x 4 µm auf Kupfer.

Die partikelartigen Gebilde, welche bei 100 °C zu finden sind, weisen grundsätzlich eine ähnliche Zusammensetzung auf. Durch die kleinere und regelmäßigeren Struktur weist die Abscheidung in Abb. 4.2.8, a einen höheren Sauerstoffanteil auf, welcher durch die erhöhte Oberfläche und damit erhöhte Oxidation begründet sein könnte. Die Gehalte an Niob von knapp 10 Atom-% sind nahezu identisch, wobei sich jedoch der Fluorgehalt unterscheidet (67 gegenüber 77 Atom-%), was zu einem Verhältnis von Nb zu F von 1:6 und 1:7,7 führt. Dies legt die Vermutung nahe, dass die abweichende Partikelgröße durch eine veränderte Zusammensetzung hervorgerufen wird. Jedoch könnte auch hier eine Bildung von  $\text{LiF}$  vorliegen, welches die Analyse stark beeinflusst.

**Tabelle 4.2-5: EDX-Analyse der Abscheidungen aus [Py<sub>1,4</sub>]TfO mit 0,25 M NbF<sub>5</sub> und 1 M LiTfO bei verschiedenen Temperaturen (Abb. 4.2.8) in Atom-%.**

Element	-2,15 V für 20 h bei 100 °C (a)	-2,25 V für 20 h bei 100 °C (b)	-2,15 V für 20 h bei 150 °C (c+d)
C	k. A.	k. A.	k. A.
O	18	9	11
F	67	77	70
Nb	11	10	13
S	2	3	4
Cu	2	1	2
Andere Elemente	k. A.	k. A.	k. A.

Die bei Temperaturerhöhung auf 150 °C erhaltenen, kristallinen Strukturen weisen eine ähnliche Zusammensetzung wie die Gebilde bei 100 °C auf. Der Niobgehalt ist dabei mit 13 Atom-% geringfügig höher, wobei mit einem Fluoranteil von 70 Atom-% ein molares Verhältnis von 1:5,4 entsteht, welches nahe an dem des Präkursors liegt.

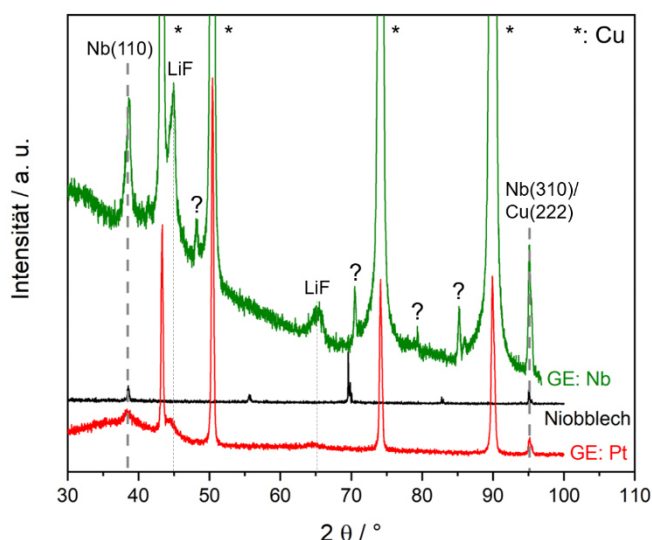
Insgesamt lässt sich feststellen, dass die elektrochemische Abscheidung von Niob aus NbF<sub>5</sub> in [Py<sub>1,4</sub>]TfO nicht zu deckenden Schichten mit höheren Niobgehalten führt. Es konnten maximal Niobanteile von 6 Atom-% erhalten werden. Die Zugabe eines Lithiumsalzes, in diesem Fall LiTfO, hat sich als notwendig erwiesen, um reproduzierbar dicke und deckende Schichten zu erhalten. Der Einfluss der Konzentration des Elektrolyten, mit einem molaren Verhältnis von NbF<sub>5</sub> zu LiTfO von 1:1 bis 1:4 hat sich als entscheidend für Struktur und Zusammensetzung der erhaltenen Schichten erwiesen, dabei ist jedoch auch der Einfluss der Temperatur zu berücksichtigen, die für alle Experimente bei 150 °C zur Verbesserung des Niobanteils führt. Eine entscheidende Rolle spielt jedoch der Fluorgehalt, welcher teilweise bis zu 95 Atom-% der Proben einnimmt. Die Gehalte von Niob zu Fluor variieren, abhängig von Konzentration, Temperatur, Versuchsdauer und Reinigung nach dem Experiment, so deutlich, dass der Einfluss der genannten Parameter auf die hergestellten Schichten eindeutig zu erkennen ist. Die ungewöhnlich hohen Fluoranteile können nur durch die Anwesenheit eines weiteren Elementes hervorgerufen werden, welches nicht durch EDX abgedeckt wird. Dabei könnte es sich um Lithium handeln. Somit liegt die Vermutung nahe, dass durch Anlegen des Reduktionspotentials und der elektrochemischen Umsetzung des Niob(V)-fluorids gleichzeitig LiF entsteht, welches ebenfalls in die Schicht eingebaut wird. Zusätzlich hat die Verwendung

eines Niobbleches als Gegenelektrode gezeigt, dass als korrespondierende Oxidationsreaktion Niob aufgelöst und die Nb-Konzentration im Elektrolyten so geringfügig erhöht wird. Während durch Reinigung mit Dichlormethan stets Überreste der ionischen Flüssigkeit detektiert werden können, führt die Umstellung auf eine Kombination von Isopropanol, Acetonitril und Aceton zu deutlich niedrigeren Verunreinigungen.

Grundsätzlich ist über die bisher durchgeführten Analysen jedoch keine genauere Aussage über den Aufbau der erhaltenen Strukturen zu treffen. So ist gegenwärtig nicht klar, in welcher Form das hergestellte Niob in den Schichten vorliegt und ob tatsächlich LiF als Nebenprodukt entstanden ist. Zu diesem Zweck werden mittels XRD röntgendiffraktometrische Messungen der erhaltenen Strukturen durchgeführt und hinsichtlich ihrer Kristallstruktur untersucht. Da Niob [64] und LiF [161] beide kristallin sind, sollten sie mit XRD detektierbar sein. Sollte es zur Synthese von subvalenten Niobfluorid-Clustern gekommen sein, werden diese nicht im Diffraktogramm zu finden sein.

#### **4.2.3 Röntgendiffraktometrische Studien zur Niobabscheidung**

Die Kristallstrukturanalyse der in Kap. 4.2.2 gezeigten Strukturen soll zeigen, ob die hohen Gehalte an Fluor durch LiF erklärt werden können. Zusätzlich kann so überprüft werden, ob elementares Niob kristallin abgeschieden werden kann oder ob keine Hinweise im Diffraktogramm erkennbar sind. Dies könnte wiederum auf mögliche  $Nb_xF_y$ -Cluster hindeuten, welche über keine kristalline Struktur verfügen und somit über XRD nicht nachgewiesen werden können. Zum Vergleich der hergestellten Proben mit Hinweisen auf elementares Niob, wird ein Niobblech als Referenzmessung verwendet, welches unter identischen Bedingungen vermessen wird. Die Proben, welche aus 0,25 M  $NbF_5$  und 0,25 M  $NbF_5$  mit 0,25 M LiTfO erhalten worden sind, verfügen über zu geringe Schichtdicken, um messbare Signale zu liefern. Aus diesem Grund werden im folgenden Kapitel Strukturen aus 0,25 M  $NbF_5$  und LiTfO in molaren Verhältnissen von 1:2 bis 1:4 untersucht. Zunächst werden Strukturen mit einer Lithiumtriflatkonzentration von 0,5 M betrachtet, welche in Abb. 4.2.9 dargestellt ist. Dabei werden zwei Proben verglichen, welche mit Platin und Niob als Gegenelektrode in der elektrochemischen Zelle hergestellt worden sind.



**Abb. 4.2.9:** Röntgendiffraktogramme einer Abscheidung aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,25 M  $\text{NbF}_5$  und 0,5 M  $\text{LiTfO}$  auf Kupfer bei  $150^\circ\text{C}$  mit Platin (rote Kurve) und Niob (grüne Kurve) als Gegenelektroden.

Die Referenzmessung von reinem Niob (schwarze Kurve) zeigt mehrere Reflexe, welche auf verschiedene Kristallstrukturen des metallischen Niobs zurückzuführen sind. So sind die Peaks bei  $38,5^\circ$  Nb(110) [85, 162, 163],  $55,6^\circ$  Nb(200) [85, 162, 163],  $69,6^\circ$  Nb(211) [85, 162, 163],  $82,9^\circ$  Nb(220) [85, 163], und  $95^\circ$  Nb(310) [85] zuzuordnen, was mit der ICDD (*International centre for diffraction data*)-Datenbank übereinstimmt (JCPDS No:35-0789). Die Probe, welche mit Platin als Gegenelektrode hergestellt worden ist (rote Kurve) weist mehrere Reflexe auf, welche auf Kupfer zurückzuführen und in Abb. 4.2.9 mit einem Stern markiert sind. Die Peaks entsprechen verschiedenen Kristallebenen, so sind die Reflexe bei  $43,3^\circ$  Cu(111) [162, 163], bei  $50,5^\circ$  Cu(200) [162, 163], bei  $74,2^\circ$  Cu(220) [162, 163], bei  $90^\circ$  Cu(311) und bei  $95,3^\circ$  Cu(222) zuzuschreiben. Dies wird durch die entsprechende Datenbank gestützt (JCPDS No: 043-0789). Es sind zwei eindeutige Peaks (bei  $38,5^\circ$  und  $95^\circ$ ) erkennbar, welche auf Niob(110) und Nb(310) hindeuten und die Anwesenheit von metallischem Niob in der abgeschiedenen Schicht beweisen. Der Peak bei etwa  $95^\circ$  könnte jedoch ebenfalls Kupfer zuzuweisen sein, da das Signal für Cu(222) nur etwa  $0,3^\circ$  höher auftritt, als für Nb(310). Die Reflexe bei  $45^\circ$  und  $65,4^\circ$  werden durch LiF hervorgerufen (JCPDS No: 45-1460 und JCPDS No: 04-0857). Beim Wechsel der Gegenelektrode zu Niob (grüne Kurve), was in den REM-Aufnahmen zu einer Veränderung der Strukturen geführt hat (Abb. 4.2.6, c), sind ebenfalls die Reflexe für Nb(110) und Nb(310) zu erkennen, wobei die Intensitäten der LiF-Peaks bei  $45^\circ$  und  $65,4^\circ$  höher sind als bei Platin als GE. Neben den identischen Peaks für Kupfer aus dem verwendeten Substrat, sind weitere Signale erkennbar, welche nicht direkt auf Nb, Cu oder LiF zurückzuführen und in der Abbildung mit einem Fragezeichen versehen sind. Der Reflex bei  $48,2^\circ$  könnte auf die Präsenz von  $\text{Cu}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$  hindeuten [164]. Jedoch ist ebenfalls die

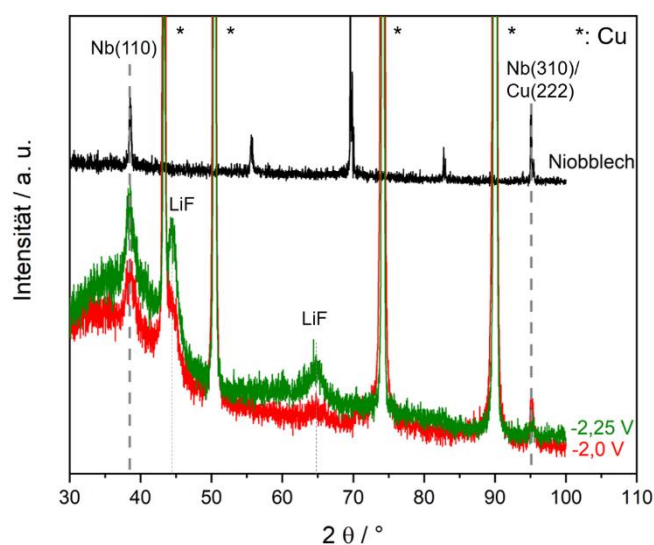


Entstehung einer  $\text{Li}_v\text{Cu}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ -Verbindung möglich, welche neben dem Peak bei  $48,2^\circ$  noch Reflexe bei  $79,4^\circ$  und  $85,2^\circ$  hervorruft, die ebenfalls in Abb. 4.2.9 (grüne Kurve) zu finden sind [165]. Der Peak bei einem Winkel von  $70,5^\circ$  könnte durch seine Nähe zum Signal von Nb(211) jedoch darauf hindeuten, dass es sich hier ebenfalls um Niob handelt. Da in der zugehörigen EDX-Analyse ein gewisser Gehalt an Kohlenstoff detektierbar ist, welcher bei Platin als GE nicht auftritt und Überresten der Ionischen Flüssigkeit zugeschrieben worden ist. Daher besteht auch die Möglichkeit, dass sich Niobcarbid gebildet haben könnte, was das Signal bei  $70,5^\circ$  verursacht [86, 166]. Dies würde den erhöhten Kohlenstoffanteil erklären und könnte zusätzlich zur Veränderung der Struktur der Abscheidung beitragen. Die Bedeutung der Gegenelektrode für den Prozess an der Arbeitselektrode lässt sich so beweisen.

Wie bei den REM-Aufnahmen und EDX-Analysen zeigt sich auch hier ein Einfluss der Gegenelektrode auf die abgeschiedene Schicht. Sowohl Struktur als auch Zusammensetzung nach EDX werden durch die GE verändert, was durch die zusätzlichen Reflexe im Röntgendiffraktogramm unterstützt wird. Diese Peaks weisen möglicherweise auf entstandene Verbindungen hin, welche die Elemente Li, Cu, Nb und O enthalten, wobei der letztgenannte auf den Proben transport und den damit verbundenen Luftkontakt zurückgeführt werden könnte. Da der Kupfergehalt identisch ist (Tabelle 4.2-3, b und c), kann die erhöhte Intensität in den Messungen nicht durch die Schichtdicke bedingt werden. Dies scheint auf die Beschaffenheit der Strukturen selbst hinzuweisen.

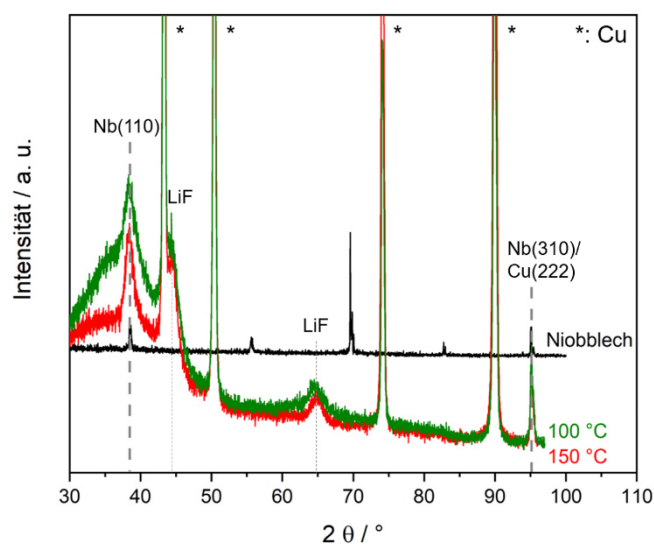
Um den Einfluss der  $\text{LiTfO}$ -Konzentration auf die kristalline Struktur der Abscheidungen zu untersuchen, werden Proben aus einer Lösung, bestehend aus  $0,25 \text{ M NbF}_5$  und  $0,75 \text{ M LiTfO}$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ , betrachtet. Die Bedeutung des Reduktionspotentials soll näher beurteilt werden, daher wird bei zwei verschiedenen Potentialen abgeschieden (C4 in Abb. 4.2.3, c, grüne Kurve), welche jedoch beide am entsprechenden Abscheidopotential liegen. Das Diffraktogramm ist in Abb. 4.2.10 dargestellt.

Die Messung liefert im Vergleich zur Analyse mit  $0,5 \text{ M LiTfO}$  und Platin als GE ein nahezu identisches Ergebnis. In der Probe ist ebenfalls Kupfer aus dem Substrat zu finden, welches neben kristallinem Niob(110) und Nb(310) erkennbar ist. Zusätzlich zeigt sich die Anwesenheit von  $\text{LiF}$ , dessen Reflexe bei  $45^\circ$  und  $65,4^\circ$  detektiert werden. Die Veränderung des Abscheidopotentials von  $-2,0 \text{ V}$  (rote Kurve) auf  $-2,25 \text{ V}$  (grüne Kurve) bewirkt eine höhere Intensität der Nb(110)- und  $\text{LiF}$ -Peaks. Dies könnte auf eine höhere Schichtdicke der hergestellten Strukturen hinweisen, was durch den Kupfergehalt in der EDX-Messung unterstützt wird (Tabelle 4.2-4, c und d). Die in Abb. 4.2.9 erkennbaren Signale, die bei Niob als GE detektierbar sind, treten hier nicht auf. Diese sind damit eindeutig auf die Gegenelektrode zurückzuführen und sind unabhängig von der Konzentration von Lithiumtriflat.



**Abb. 4.2.10: Röntgendiffraktogramme einer Abscheidung aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,25 M  $\text{NbF}_5$  und 0,75 M  $\text{LiTfO}$  auf Kupfer bei 150 °C bei -2,0 V (rote Kurve) und -2,25 V (grüne Kurve).**

Im letzten Schritt soll eine Abscheidung aus 0,25 M  $\text{NbF}_5$  und 1 M  $\text{LiTfO}$  betrachtet werden. Da bei diesem Elektrolyten auch bei 100 °C höhere Schichtdicken erzielt werden konnten, werden hier Proben verglichen, welche bei 100 und 150 °C hergestellt worden sind. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.2.11 zu finden.



**Abb. 4.2.11: Röntgendiffraktogramme einer Abscheidung aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,25 M  $\text{NbF}_5$  und 1 M  $\text{LiTfO}$  auf Kupfer bei 100 °C (grüne Kurve) und 150 °C (rote Kurve).**

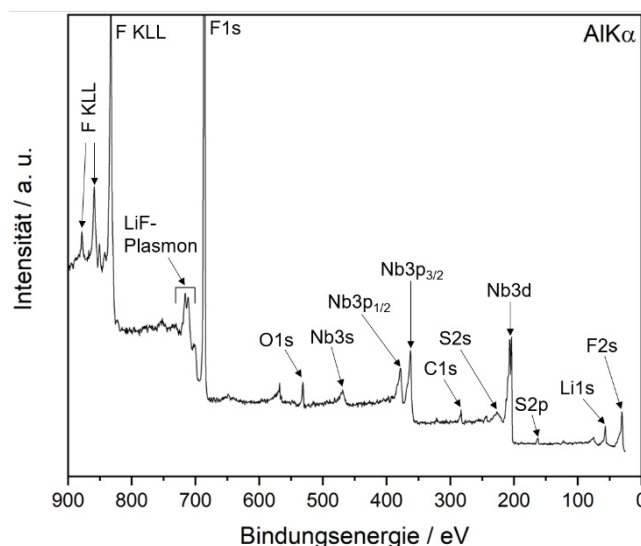
Die Proben weisen im Vergleich zu den bisher untersuchten Proben eine höhere Intensität der Signale bis zu  $2\theta$  von etwa 45° auf und zeigen auch die Existenz von metallischem Niob(110) und Nb(310). Zusätzlich ist Lithiumfluorid erkennbar sowie Reflexe, die auf das Kupfersubstrat

hindeuten. Im Unterschied zu den Messungen mit 0,5 und 0,75 M LiTfO zeigt sich bei Erhöhung der Konzentration eine höhere Intensität der Peaks. Identisch sind hingegen die messbaren Reflexe in den Proben bei Verwendung von Platin als Gegenelektrode.

Alle durchgeführten Messungen zeigen eindeutig, dass metallisches, kristallines Niob (Nb(110) und Nb(310)) entstanden ist. Zusätzlich kann die Annahme der Entstehung von LiF bestätigt werden, was die hohen Fluorgehalte in den EDX-Messungen erklärt. Somit können alle Elemente, welche über EDX nachgewiesen worden sind, auch durch XRD bestätigt werden. Neben Niob und LiF ist Kupfer aus dem Substrat in allen Proben zu finden. Lediglich der Wechsel der GE bei einer Konzentration von NbF<sub>5</sub> und LiTfO von 0,25 M bzw. 0,5 M offenbart die Entstehung weiterer kristalliner Spezies. Die zugehörigen REM-Aufnahmen (Abb. 4.2.6) weisen auf eine Veränderung des Redoxprozesses hin, was zu einer abweichenden Morphologie führt. Diese Änderung könnte durch die Hinweise auf Li<sub>v</sub>Cu<sub>x</sub>Nb<sub>y</sub>O<sub>z</sub>-Verbindungen und möglicherweise NbC zurückzuführen sein. Die Erhöhung der LiTfO-Konzentration bewirkt eine Verbesserung der Schichtdicken der Abscheidungen und erhöht die Intensität der gemessenen Reflexe im XRD. Höhere Schichtdicken können über die EDX-Messungen und die darin enthaltenen Kupferanteile bestätigt werden, welche für alle Messungen mit 1 M LiTfO über denen aus 0,75 M Lösung liegen.

#### 4.2.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopische Studien zur Niobabscheidung

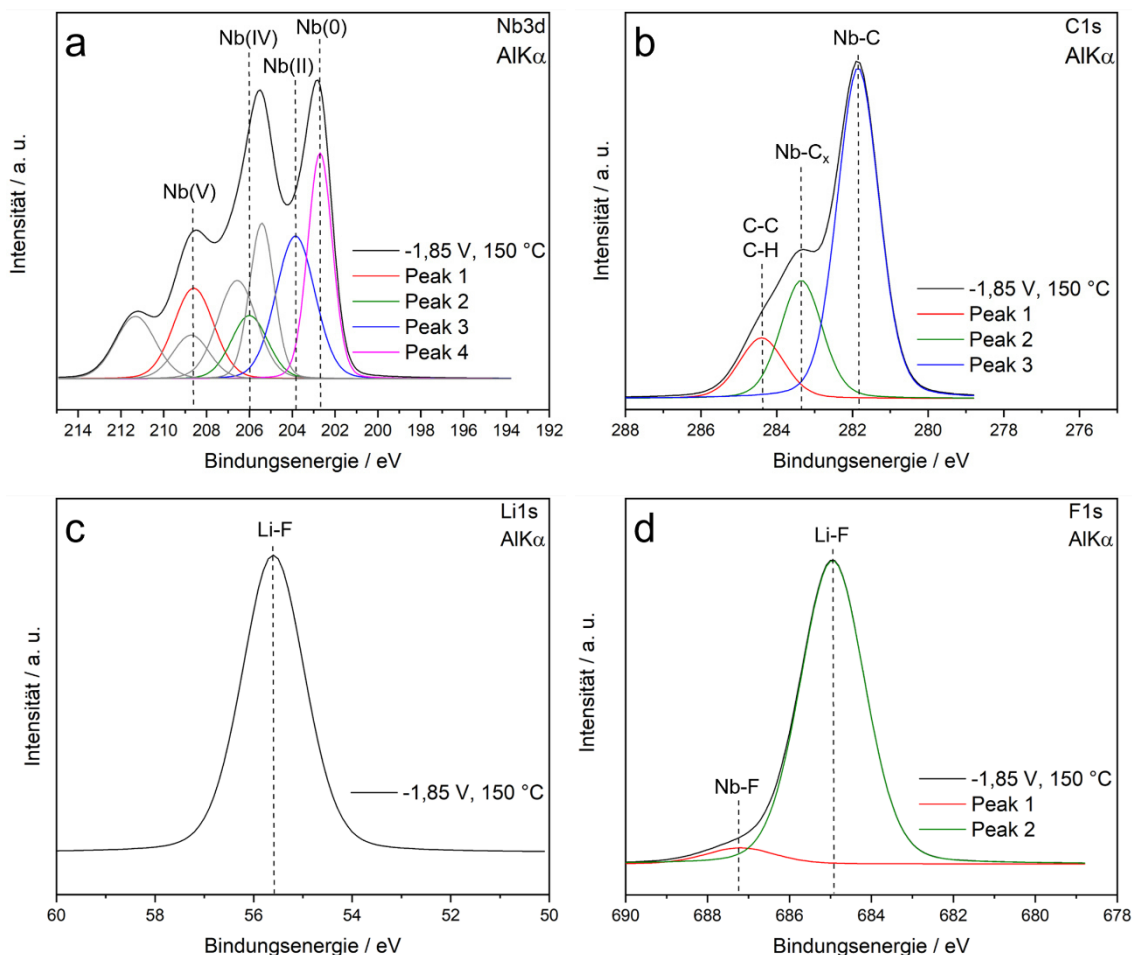
Die Analysen mittels REM, EDX und XRD haben verschiedene Strukturen, Elemente und Komponenten in den Abscheidungen ergeben. Dabei sind die Elemente Niob, Kohlenstoff, Lithium und Fluor zu finden. Die XRD-Messungen geben erste Hinweise auf mögliche Verbindungen, welche über die elektrochemische Reduktion von Niob in Gegenwart von Lithiumtriflat in [Py<sub>1,4</sub>]TfO synthetisiert werden können. Eine Untersuchung mittels XPS soll nun weitere Aufschlüsse über die entstandenen Bindungen liefern und die bisherigen Erkenntnisse stützen. Es wird dabei eine Probe ausgewählt, welche bei Konzentrationen von NbF<sub>5</sub> und LiTfO von 0,25 M bzw. 0,75 M bei einer Temperatur von 150 °C und einem Potential von -1,85 V hergestellt worden ist. Zunächst wird dabei das Übersichtsspektrum betrachtet, was erste Hinweise auf die vorhandenen Elemente liefert. Im nächsten Schritt sollen die relevanten Detailspektren gezeigt und deren Spezies bestimmt werden. Die Probe wird für einige Minuten mit Argonionen besputtert, um Kontaminationen und mögliche Oxidschichten zu entfernen. Abb. 4.2.12 zeigt das zugehörige XPS-Übersichtsspektrum der abgeschiedenen Strukturen.



**Abb. 4.2.12: XPS-Übersichtsspektren einer Schicht aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,25 M  $\text{NbF}_5$  und 0,75 M  $\text{LiTfO}$ , hergestellt über -1,85 V für 20 h bei 150 °C auf Kupfer.**

Das Übersichtsspektrum zeigt neben dem LiF-Plasmon die Elemente Fluor (F1s, F2s), Sauerstoff (O1s), Niob (Nb3s, Nb3p, Nb3d), Kohlenstoff (C1s), Schwefel (S2p) und Lithium (L1s). Diese Elemente sind durch die elektrochemische Umsetzung der Ausgangsmaterialien bedingt und können über die Detailspektren der einzelnen Elemente Hinweise auf mögliche Bindungen innerhalb der abgeschiedenen Strukturen geben. Die Anwesenheit des LiF-Plasmons unterstützt die Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Messungen, in der die Entstehung von LiF bereits beschrieben werden konnte. Somit können die Elemente Lithium und Fluor auf Lithiumfluorid zurückgeführt werden, wobei geklärt werden muss, ob sie auch durch nicht umgesetzte Edukte oder weitere entstandene Verbindungen hervorgerufen werden. Sauerstoff ist einer möglichen Oxidation der Schichten während des Probenverkehrs zuzuordnen. Schwefel und Kohlenstoff können der ionischen Flüssigkeit bzw. dem Lithiumtriflat zugeschrieben werden. Niob muss durch den Präkursor oder dessen elektrochemische Reduktion hervorgerufen werden. Im Folgenden sollen die Detailspektren der relevanten Elemente näher betrachtet und die Bindungen innerhalb der Strukturen untersucht werden. Dazu werden das Nb3d-, das C1s-, das Li1s- und F1s-Detailsspektrum dargestellt und erläutert. Die Detailspektren sind in Abb. 4.2.13 zu finden. Um einen Eindruck der Ausgangssubstanz  $\text{NbF}_5$  zu gewinnen, wird diese auf einen Silberleitlack aufgetragen und nach dem identischen Sputtervorgang mit Argonionen vermessen. Die dabei gemessenen Peaks können so den Nb-F-Bindungen des Präkursors zugeordnet und mit den verschiedenen Peaks der Probe verglichen werden. Die Abbildungen mit den Nb3d-, Li1s- und F1s-Detailsspektren sind im Anhang (IV) zu finden. Zusätzlich wird das O1s-Spektrum der vermessenen Probe im Anhang (IV) gezeigt.

Das Niob 3d-Detailspektrum (Abb. 4.2.13, a) weist vier deutliche Strukturen auf, welche in insgesamt acht Peaks unterteilt werden können. Der Niob 3d-Peak tritt immer im Dublett auf, wobei dieser in  $\text{Nb}3d_{5/2}$  (farbig) und  $\text{Nb}3d_{3/2}$  (grau) unterteilt sind und einen Abstand von etwa 2,7 eV aufweisen [167, 168].



**Abb. 4.2.13: XPS-Detailspektren einer Schicht aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,25 M  $\text{NbF}_5$  und 0,75 M  $\text{LiTfO}$ , hergestellt über -1,85 V für 20 h bei 150 °C auf Kupfer, a) Nb3d, b) C1s, c) L1s und d) F1s.**

Die farbig markierten Peaks stellen Niob in verschiedenen Oxidationsstufen dar, die grauen Peaks sind die zugehörigen Dubletts. Der erste Peak, der bei einer Bindungsenergie von 208,6 eV auftritt, kann der Oxidationsstufe +V zugeordnet werden und ist auf eine Nb-F-Bindung zurückzuführen, was durch die Referenzmessung von  $\text{NbF}_5$  bestätigt wird (s. Anhang (IV)). Der zweite Peak, bei 206 eV und der Oxidationsstufe +IV, könnte durch  $\text{NbO}_2$  hervorgerufen werden [169, 170]. Bei 203,8 eV tritt der dritte Peak auf, der auf NbO [169, 170] oder NbC [169] hindeutet. Der Peak bei 202,7 eV deutet auf metallisches Niob hin, ist jedoch im Vergleich zur Literatur leicht verschoben [169, 171, 172]. Anhand des Niob-Detailspektrums kann also die Anwesenheit von metallischem Niob bestätigt werden, was

bereits durch die XRD-Messung gezeigt worden ist. Zusätzlich sind neben oxidierten Niobspezies noch Nb-F-Bindungen und möglicherweise Niobcarbid zu finden. NbC kann über das C1s-Spektrum nachgewiesen werden, weshalb dieses näher betrachtet werden soll und in Abb. 4.2.13, b dargestellt ist.

Das Kohlenstoff-Detailspektrum (C1s) weist zwei deutliche Peaks auf, welche in drei Einzelpeaks unterteilt werden können. Der erste, der bei etwa 284,4 eV (Peak 1) auftritt, kann der C-C- oder C-H-Bindung zugeordnet werden [140] und wird durch das Kation der Ionischen Flüssigkeit bedingt. Der zweite Peak, bei 283,4 eV, wird durch eine unstöchiometrische Form von Niobcarbid hervorgerufen [173]. Der dritte ist auf NbC zurückzuführen und tritt bei 281,8 eV auf [174]. Somit kann die Anwesenheit von Niobcarbid über das Nb3d- und das C1s-Spektrum eindeutig nachgewiesen werden. Demnach scheint durch die elektrochemische Reduktion nicht nur metallisches Niob zu entstehen, sondern ebenfalls Niobcarbid. Der dafür erforderliche Kohlenstoff könnte aus Zersetzungsprodukten der IL stammen, welche durch die erhöhte Temperatur, das eingestellte Potential und die Versuchsdauer von 20 h entstanden sein könnten.

Um die Bindungen von Lithium und Fluor zu identifizieren, werden die Detailspektren von Li1s und F1s genauer betrachtet. Das Lithium-Spektrum ist in Abb. 4.2.13, c abgebildet. Dabei ist ein Peak zu erkennen, der bei 55,6 eV auftritt und auf LiF zurückzuführen ist, wobei ein geringer Shift zu einer niedrigeren Bindungsenergie vorliegt [175, 176]. Das zugehörige F1s-Detailspektrum weist zwei Peaks auf, von denen der erste, bei 687,2 eV, auf Nb-F hinweist, da er mit der Referenzmessung des NbF<sub>5</sub> übereinstimmt (s. Anhang IV). Der zweite, der bei 685,8 eV liegt, entspricht LiF. Damit ist die Entstehung von LiF sowohl über XRD als auch über XPS eindeutig nachgewiesen worden.

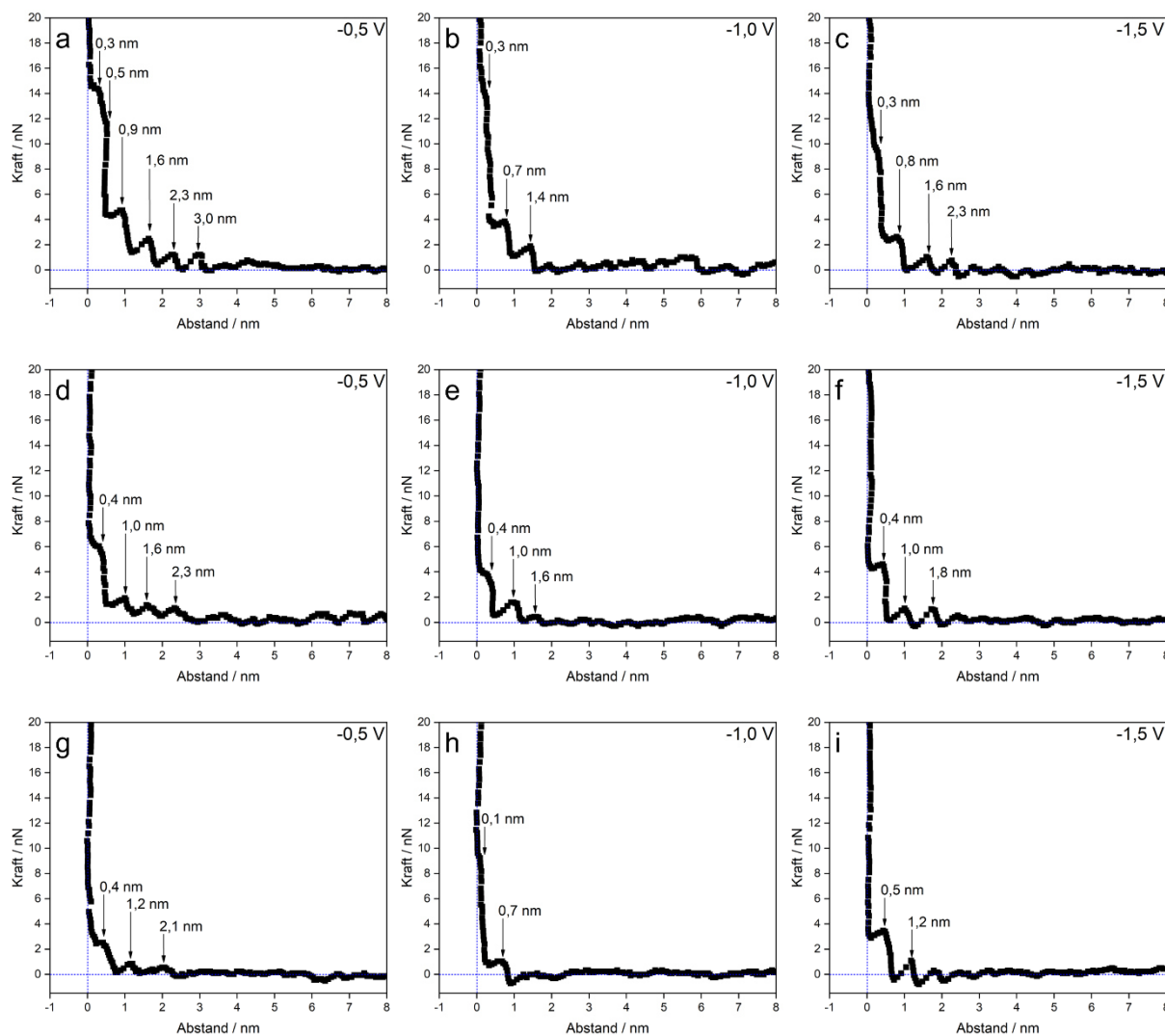
Somit scheint beim elektrochemischen Abscheidungsprozess aus Niob(V)-fluorid unter Zugabe von Lithiumtriflat in [Py<sub>1,4</sub>]TfO neben metallischem Niob zusätzlich Niobcarbid zu entstehen, wobei ebenfalls Lithiumfluorid gebildet wird. Zusätzlich ergeben sich gewisse Nb-F-Spezies, durch nicht vollständig umgesetztes Edukt und eine teilweise auftretende Oxidation der obersten Schichten, welche durch den Kontakt mit Sauerstoff erklärt werden kann. Hinweise auf Niobcarbid können im XRD nur bei einer Probe gefunden werden, in der Niob statt Platin als Gegenelektrode verwendet wird. Da sich die Informationstiefen von XRD (1 µm bis 1 mm) und XPS (bis maximal 10 nm) jedoch stark unterscheiden, könnten mögliche NbC-Reflexe im XRD nicht zu erkennen sein. Jedoch scheint die Entstehung mit Niob als Gegenelektrode verstärkt abzulaufen, da ein zugehöriger Reflex mit XRD detektiert werden konnte. Die Ergebnisse decken sich mit denen aus den REM- und EDX-Analysen, in denen verschiedene Strukturen gefunden werden konnten und sich die Gehalte an Niob, Fluor und Kohlenstoff stark unterscheiden. Die Schichtdicken der Abscheidungen erhöhen sich mit steigender

Konzentration an LiTfO, wobei der Anteil an Niob jedoch einen maximalen Wert von 15 bis 20 Atom-% erreicht. Die hohen Anteile an Fluor lassen auf die Anwesenheit von Lithium schließen, welches nicht mit EDX detektiert werden kann. Die röntgendiffraktometrischen Messungen zeigen für alle untersuchten Strukturen Reflexe für metallisches Niob und Lithiumfluorid. Zusätzlich können beim Wechsel der Gegenelektrode Hinweise auf weitere Verbindungen gefunden werden, u. a. für Niobcarbid. Dies kann durch die XPS-Messungen bestätigt werden, da sowohl im Nb3d- als auch im C1s-Spektrum Signale für NbC, in stöchiometrischer und unstöchiometrischer Form, gefunden werden können. Neben Niobcarbid kann auch metallisches Niob bewiesen werden. Neben oxidierten Niob-Spezies können zudem noch Nb-F-Bindungen gezeigt werden. Die L1s- und F1s-Spektren weisen beide eindeutig auf LiF hin, wodurch die Entstehung dieser Verbindung durch den Abscheidungsprozess bestätigt werden kann.

#### 4.2.5 Rasterkraftmikroskopische Studien zur Niobabscheidung

Nachdem die synthetisierten Strukturen charakterisiert worden sind, müssen genauere Erkenntnisse über die Elektrolyten und deren Grenzflächenverhalten gewonnen werden. Erste Hinweise über das elektrochemische Verhalten konnten aus den zykl voltammetrischen Studien bei verschiedenen Konzentrationen von LiTfO erhalten werden. Im folgenden Kapitel soll nun das Grenzflächenverhalten mit AFM näher untersucht werden, wobei die reine ionische Flüssigkeit mit IL unter Zugabe von NbF<sub>5</sub> und LiTfO verglichen werden soll. Die daraus resultierenden Ergebnisse können Erkenntnisse über den Einfluss der Präkursoren auf die Solvatationsschichten der IL und damit den Abscheidungsprozess selbst liefern. Untersuchungen der reinen ionischen Flüssigkeit [Py<sub>1,4</sub>]TfO sind in Kap. 4.1.4 beschrieben worden und die Ergebnisse in Abb. 4.1.17 zu finden. Der Einfluss der LiTfO-Konzentration soll dabei für molare Verhältnisse zu NbF<sub>5</sub> von 1:1 und 1:3 untersucht werden, was einer Konzentration von 0,25 M bzw. 0,75 M LiTfO entspricht. Abb. 4.2.14 zeigt das Grenzflächenverhalten von 0,25 M NbF<sub>5</sub> (a - c) bzw. 0,25 M LiTfO (d - f) in [Py<sub>1,4</sub>]TfO und beiden Substanzen zusammen in der ionischen Flüssigkeit (g - i). In Abb. 4.2.14, a ist das Grenzflächenverhalten von 0,25 M NbF<sub>5</sub> in [Py<sub>1,4</sub>]TfO bei -0,5 V zu erkennen, dabei sind sechs Stufen messbar, die sich auf der Elektrodenoberfläche ausbilden. Die erste Schicht ist bei einem Abstand von 3 nm von der Substratoberfläche zu detektieren, wobei eine Kraft von 1,2 nN erforderlich ist, um diese zu durchdringen. Es folgen drei Schichten, die sich jeweils in Abständen von 0,7 nm befinden. Dieser Abstand entspricht der Größe des Ionenpaares der ionischen Flüssigkeit und weist auf die Anwesenheit von Kationen und Anionen hin, die gemeinsam in den Schichten zu finden sind [148]. Die nächste Schicht, die sich in einem Abstand von 0,5 nm von der Elektrode befindet, ist dem Ionenpaar der IL, bei starker

Adsorption des Kations, zuzuweisen [148]. Um diese Schicht zu durchstoßen, ist eine Kraft von etwa 11,8 nN erforderlich. Die Schicht, welche sich direkt auf der Elektrode befindet, weist einen Abstand von 0,3 nm auf und könnte auf die Anwesenheit von  $\text{NbF}_5$  an der Elektrodenoberfläche, zusätzlich zu stark adsorbierten Kationen hindeuten [148]. Der *Cantilever* muss dabei eine Kraft von über 14 nN aufbringen.



**Abb. 4.2.14:** Kraft-Abstandskurven von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,25 M  $\text{NbF}_5$  auf Gold(111) bei a) -0,5 V, b) -1,0 V und c) -1,5 V;  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,25 M  $\text{LiTfO}$  bei d) -0,5 V, e) -1,0 V und f) -1,5 V und von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,25 M  $\text{NbF}_5$  und 0,25 M  $\text{LiTfO}$  bei g) -0,5 V, h) -1,0 V und i) -1,5 V.

Wird das Potential von -0,5 V auf -1,0 V verringert (b), so sind nur noch drei Deckschichten sowie ein gewisses „Rauschen“ festzustellen. Die innerste ist dabei ebenfalls 0,3 nm von der Oberfläche entfernt, wobei die Kraft, welche zum Durchstoßen notwendig ist, mit etwa 14 nN identisch ist. Die beiden übrigen Schichten befinden sich in einem Abstand von 0,7 und 1,4 nm und deuten zum einen auf das  $[\text{Py}_{1,4}]^+$  Kation und auf die Existenz von Kationen und Anionen



hin. Wird das Potential auf  $-1,5\text{ V}$  gestellt (c), so sind vier Schichten erkennbar, wobei die innerste identisch zu den Kurven bei  $-0,5\text{ V}$  und  $-1,0\text{ V}$  bei einem Abstand von  $0,3\text{ nm}$  liegt und wieder auf die Präsenz von  $\text{NbF}_5$  und stark adsorbierten Kationen hindeuten könnte. Lediglich die Kraft, die zum Durchstoßen der Schicht erforderlich ist, ist für  $-1,5\text{ V}$  mit etwa  $9,5\text{ nN}$  geringer als bei höheren Potentialen. Die darauffolgende Schicht, die eine Breite von etwa  $0,5\text{ nm}$  besitzt, weist auf das Ionenpaar hin, wobei die Kationen stark an der Oberfläche adsorbiert sind [148]. Die beiden entferntesten Schichten weisen eine Breite von  $0,7$  bis  $0,8\text{ nm}$  auf und deuten auf die gemeinsame Anwesenheit von Kationen und Anionen hin.

Im Vergleich dazu wird der Einfluss von  $0,25\text{ M LiTfO}$  auf die Solvationsschichten untersucht, dessen Ergebnisse in Abb. 4.2.14, d - e dargestellt sind. Für ein Potential von  $-0,5\text{ V}$  (d) sind vier Schichten zu beobachten. Die Messspitze trifft in einem Abstand von  $2,3\text{ nm}$  auf die erste Schicht und benötigt zum Durchdringen dieser etwa  $1,1\text{ nN}$ . Es folgen zwei Schichten, die eine Breite von  $0,7$  und  $0,6\text{ nm}$  aufweisen und auf das Ionenpaar der IL schließen lassen. Die innerste Schicht, in einem Abstand von  $0,4\text{ nm}$  von der Elektrodenoberfläche, bei einer aufgebrachten Kraft von  $6\text{ nN}$ , scheint aus Kationen der Ionischen Flüssigkeit zu bestehen [147]. Wird das Potential auf  $-1,0$  (e) bzw.  $-1,5\text{ V}$  (f) verändert, so sind in beiden Fällen drei Schichten zu detektieren, welche sich in nahezu identischen Abständen von der Elektrode befinden, wobei auch die zum Durchdringen erforderlichen Kräfte annähernd gleich sind. Im Vergleich mit der reinen Ionischen Flüssigkeit (Abb. 4.1.17) ist nur ein geringer Einfluss von  $\text{LiTfO}$  auf die Solvationsschichten festzustellen. Die Schichtbreiten sind nahezu identisch, unterscheiden sich etwa um  $0,1\text{ nm}$ , wobei jedoch die aufzubringende Kraft der Messspitze sich für  $-1,0$  und  $-1,5\text{ V}$  reduziert.

Werden  $\text{NbF}_5$  und  $\text{LiTfO}$  jeweils in einer Konzentration von  $0,25\text{ M}$  zusammen in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  gemischt, so ist eine Reduzierung der Anzahl an Schichten festzustellen (Abb. 4.2.14, g - i). Für ein Potential von  $-0,5\text{ V}$  (g) sind drei Schichten messbar. Die innerste, in einem Abstand von  $0,4\text{ nm}$ , deutet auf das Kation der IL hin, jedoch ist die erforderliche Kraft auf  $2,5\text{ nN}$  reduziert worden. Dies könnte darauf hindeuten, dass die Schicht an der Elektrode weniger starr ist, als ohne Lithiumsalzzugabe. Die beiden darauffolgenden Schichten weisen eine Breite von  $0,8$  bzw.  $0,9\text{ nm}$  auf. Dies ist breiter als das reine Ionenpaar der IL, somit könnten in diesen Schichten weitere Spezies anwesend sein. Möglicherweise findet auch eine Anlagerung von  $\text{TfO}^-$  Ionen an die beiden elektroaktiven Substanzen statt. Wird das Potential auf  $-1,0\text{ V}$  verringert, sind zwei Schichten erkennbar, wobei die erste in einem Abstand von  $0,1\text{ nm}$  auftritt und die Anwesenheit einer elektroaktiven Spezies an der Oberfläche bedeutet. Dieses Potential entspricht dem Reduktionsprozess C1, welcher im zugehörigen Zyklovoltammogramm gezeigt werden kann (Abb. 4.2.3, a). Die zweite Schicht ist etwa  $0,6\text{ nm}$  breit und deutet wieder auf das Kation-Anionen-Paar hin, bei dem erneut das Kation

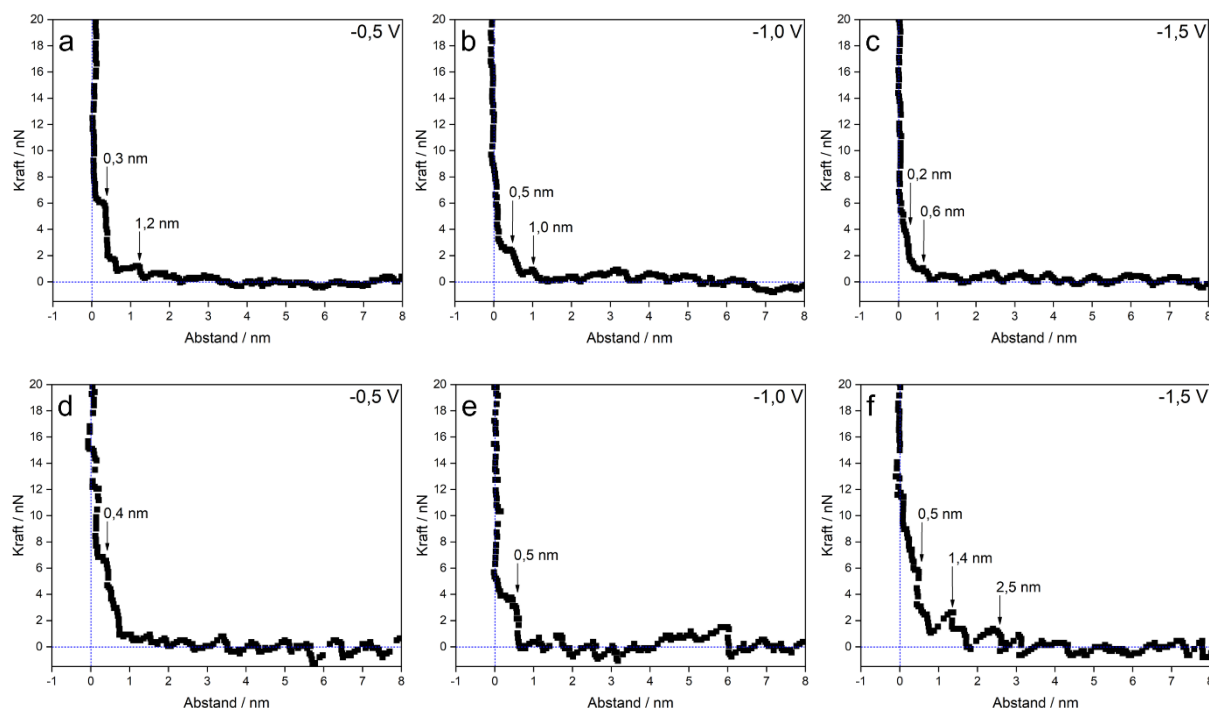
möglicherweise stärker an der Oberfläche adsorbiert ist [148]. Wird das Potential weiter auf -1,5 V verringert, so sind wiederum zwei Schichten messbar, die sich im Abstand von 0,5 und 1,2 nm von der Elektrode befinden. Die 0,5 nm dicke Schicht könnte auf die Anwesenheit von Kationen und Anionen mit einem stärker adsorbierten Kation hindeuten. Die zweite Schichtdicke entspricht dem Ionenpaar [148].

Insgesamt lässt sich ein Einfluss der beiden elektroaktiven Spezies auf das Grenzflächenverhalten der Ionischen Flüssigkeit zeigen. Während die Zugabe von  $\text{NbF}_5$  die Breiten der innersten Schicht verringert, setzt  $\text{LiTfO}$  die benötigte Kraft zum Durchdringen aller Schichten herab. Werden beide Komponenten gemeinsam in die IL gegeben, so ist für einen reduktiven Prozess im Zyklovoltammogramm ein nahezu vollständiger Verlust der Solvatationsschichten festzustellen. Diese Ergebnisse geben erste Hinweise, wieso eine Zugabe von  $\text{LiTfO}$  als Additiv notwendig ist, um höhere Schichtdicken in den Abscheidungen zu erhalten. Jedoch sei an dieser Stelle darauf verwiesen, dass hier Gold als Arbeitselektrode verwendet und die Messungen zusätzlich bei Raumtemperatur durchgeführt worden sind. Somit ist eine gewisse Abweichung im Vergleich zum Verhalten auf Kupfer und bei 100 bzw. 150 °C möglich.

Um den Einfluss der  $\text{LiTfO}$ -Konzentration auf das Grenzflächenverhalten zu untersuchen, werden analoge Messungen durchgeführt, bei denen die Konzentration von 0,25 M auf 0,75 M erhöht wird. Zunächst wird reines  $\text{LiTfO}$  in höherer Konzentration in der Ionischen Flüssigkeit untersucht. Im Anschluss wird ein Elektrolyt aus 0,25 M  $\text{NbF}_5$  und 0,75 M  $\text{LiTfO}$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  analysiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.2.15 zu finden.

Bei einem Potential von -0,5 V (a) zeigt die erhöhte Konzentration an  $\text{LiTfO}$  eine Abnahme der Schichten im Vergleich zur Konzentration von 0,25 M (Abb. 4.2.14, d). Während die erste Schicht bei einem Abstand von 0,3 nm von der Elektrodenoberfläche auftritt und auf stark adsorbierte Kationen der IL hindeuten könnte, ist maximal eine weitere Schicht detektierbar. Diese besitzt eine Breite von 0,9 nm und kann nicht nur durch das Ionenpaar der Ionischen Flüssigkeit hervorgerufen werden. Hier könnte ein Hinweis auf die Anwesenheit von  $\text{LiTfO}$  in der zweiten Solvatationsschicht vorliegen. Wird das Potential auf -1,0 V verringert, trifft der *Cantilever* bei einem Abstand von 1,0 nm auf die erste Schicht, wobei er eine Kraft von weniger als einem nN benötigt. Die innerste Schicht befindet sich in einem Abstand von 0,5 nm von der Elektrodenoberfläche und besitzt die gleiche Breite, wie die äußere Schicht. Diese Breite könnte wieder auf die Anwesenheit des Ionenpaares unter starker Anlagerung des Kations hindeuten [148]. Wird das Potential weiter in negative Richtung auf -1,5 V verändert, so sind keine deutlichen Schichten mehr zu erkennen. Es können jedoch Ansätze für Solvatationsschichten bei Abständen von 0,6 und 0,2 nm gefunden werden (Abb. 4.2.15, c). Da diese Schichten jedoch nicht eindeutig sind, könnte hier von einem annähernd

vollständigen Verlust der Grenzflächenschichten der Ionischen Flüssigkeit ausgegangen werden.



**Abb. 4.2.15:** Kraft-Abstandskurven von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,75 M  $\text{LiTfO}$  auf  $\text{Gold}(111)$  bei a) -0,5 V, b) -1,0 V und c) -1,5 V;  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,25 M  $\text{NbF}_5$  und 0,75 M  $\text{LiTfO}$  in bei d) -0,5 V, e) -1,0 V und f) -1,5 V.

Werden sowohl Niob(V)-fluorid als auch Lithiumtriflat in den Konzentrationen 0,25 und 0,75 M in die Ionische Flüssigkeit gegeben, so ist das in Abb. 4.2.15, d - f gezeigte Verhalten zu beobachten. Bei -0,5 V (d) ist eine Schicht mit einem Abstand von 0,4 nm zu erkennen, wobei die zugehörige Kraft bei 7 nN liegt. Der Abstand deutet auf das  $[\text{Py}_{1,4}]^+$  Kation hin [147]. Im Vergleich zur Messung mit 0,25 M  $\text{LiTfO}$  ist nur eine, statt drei Schichten zu detektieren, die dazu notwendige Kraft ist jedoch mit höherer Konzentration größer (7 zu 2,5 nN). Wird das Potential auf -1,0 V verändert (e), ist ebenfalls nur eine Schicht erkennbar, die eine Breite von 0,5 nm aufweist. Im Vergleich zu einem Potential von -0,5 V ist die Schichtdicke nahezu identisch, jedoch ist die zum Durchstoßen benötigte Kraft mit knapp 4 nN deutlich niedriger. Wird das Potential weiter verringert, so sind etwa drei Schichten zu verzeichnen (f). Die erste, die bei 2,5 nm auftritt, besitzt eine Breite von über einem Nanometer. Dies ist nicht alleine durch das Ionenpaar der IL zu erklären. Es scheinen weitere Spezies in dieser Schicht vorzuliegen. Dies gilt auch für die zweite Schicht, die in einem Abstand von 1,4 nm auftritt und für die zum Durchdringen eine Kraft von 2,5 nN erforderlich ist. Diese Schicht weist eine Breite von 0,9 nm auf und kann ebenfalls nicht nur durch das Kation und Anion erklärt werden. Hier scheinen vermutlich  $\text{NbF}_5$  oder  $\text{LiTfO}$  vorzuliegen. Die innerste Schicht, bei etwa 0,5 nm deutet

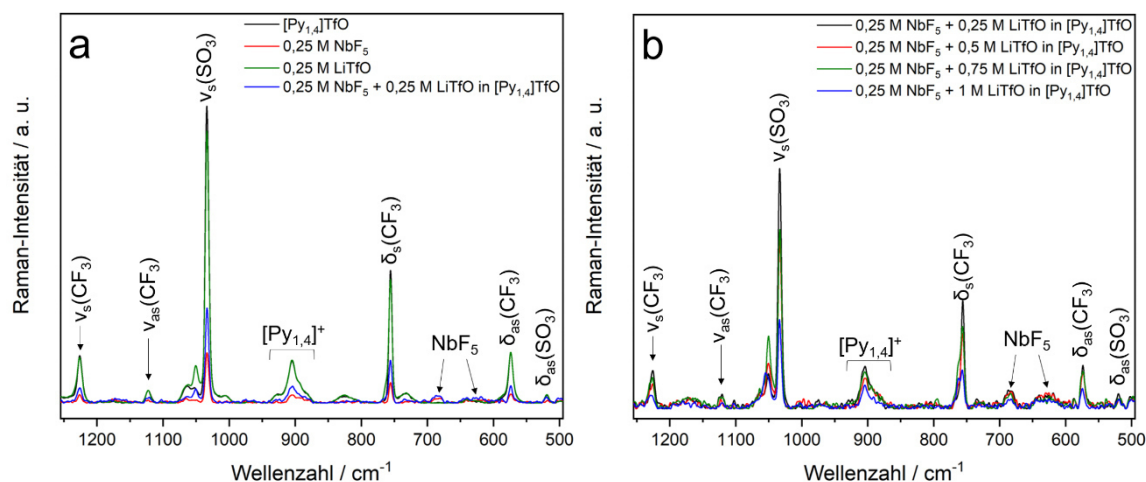
wiederum daraufhin, dass nicht nur das Kation der IL an der Elektrodenoberfläche vorliegt. Auffällig an dieser Messung sind die einzelnen, kleineren Stufen, die zwischen den einzelnen Solvatationsschichten liegen. Die reine Ionische Flüssigkeit (Abb. 4.1.17) zeigt deutliche Sprünge der Messspitze zwischen den einzelnen Schichten. Speziell für die Messungen bei erhöhter LiTfO-Konzentration sind allerdings gewisse Übergänge zwischen diesen Schichten festzustellen, wobei das Potential von -1,5 V heraussticht. Dort sind mehrere kleinere Stufen, zwischen den markanten, auftretenden Sprüngen des *Cantilevers* erkennbar. Diese Übergänge könnten darauf hindeuten, dass sich zwischen den einzelnen Solvatationsschichten der Ionischen Flüssigkeit noch weitere, kleinere Spezies befinden. So könnte die Anwesenheit der hinzugefügten Salze zwischen den Kationen und Anionen zu diesen Übergängen führen. Da diese Übergänge von der Konzentration an LiTfO abhängig zu sein scheinen, könnte dies über die Bindung an TfO<sup>-</sup> Ionen an die beteiligten Niob- und Lithium-Spezies erklärt werden. Die Ergebnisse zeigen, welchen Einfluss NbF<sub>5</sub> und verschiedene LiTfO-Konzentrationen auf das Grenzflächenverhalten der Ionischen Flüssigkeit bei Raumtemperatur und auf Gold(111) besitzen.

#### 4.2.6 Ramanspektroskopische Studien zur Niobabscheidung

Nachdem das Grenzflächenverhalten der Elektrolyte für verschiedene LiTfO-Konzentrationen untersucht worden ist, können weitere Charakterisierungen des Elektrolyten selbst mittels Raman-Spektroskopie durchgeführt werden. Dabei wird der Einfluss von NbF<sub>5</sub> und LiTfO in verschiedenen Konzentrationen auf die Ionische Flüssigkeit untersucht. Dies kann zusätzliche Hinweise über das Verhalten des Elektrolyten liefern und damit das Verständnis über die Abscheidvorgänge verbessern. Zunächst soll das Übersichtsspektrum zwischen 1250 und 500 cm<sup>-1</sup> erläutert werden, welches in Abb. 4.2.16 dargestellt ist.

In (a) ist dabei ein Vergleich der reinen Ionischen Flüssigkeit (schwarze Kurve), mit der IL unter Zugabe von 0,25 M NbF<sub>5</sub> (rote Kurve), 0,25 M LiTfO (grüne Kurve) und beiden Komponenten (blaue Kurve) zu sehen. Dabei sind verschiedene charakteristische Schwingungen erkennbar. So ist die Schwingung bei etwa 1225 cm<sup>-1</sup> der symmetrischen Streckschwingung der CF<sub>3</sub>-Gruppe des Anions ( $\nu_s(\text{CF}_3)$ ) zuzuordnen [177]. Bei etwa 1120 cm<sup>-1</sup> tritt die asymmetrische Streckschwingung des CF<sub>3</sub> ( $\nu_{as}(\text{CF}_3)$ ) auf [177]. Die symmetrische Streckschwingung von SO<sub>3</sub> aus dem TfO<sup>-</sup> Anion der IL oder des Lithiumsalzes ( $\nu_s(\text{SO}_3)$ ) ist bei 1050 und 1035 cm<sup>-1</sup> zu finden [178]. Ein breiter Bereich, der etwa zwischen 920 und 860 cm<sup>-1</sup> auftritt, ist auf das Kation der Ionischen Flüssigkeit zurückzuführen, wobei die C-C-Streckschwingung ( $\nu(\text{C-C})$ ) bei etwa 890 cm<sup>-1</sup> zu finden ist [179]. Der Peak, der bei etwa 755 cm<sup>-1</sup> gemessen werden kann, ist durch die symmetrische Deformationsschwingung des CF<sub>3</sub> im TfO<sup>-</sup> Anion bedingt ( $\delta_s(\text{CF}_3)$ ) [178, 180]. Der Bereich von etwa 720 bis 590 cm<sup>-1</sup> kann auf das NbF<sub>5</sub> zurückgeführt werden,

da in diesem Bereich die Schwingungen zu finden sind, die auf Niobhalogenide, zum einen  $\text{NbCl}_5$  [181], als auch  $\text{NbF}_5$  [182], zurückzuführen sind. Zusätzlich sind in diesem Bereich auch Schwingungen zu finden, welche auf  $\text{Nb}_x\text{O}_y$  hinweisen können [183, 184].

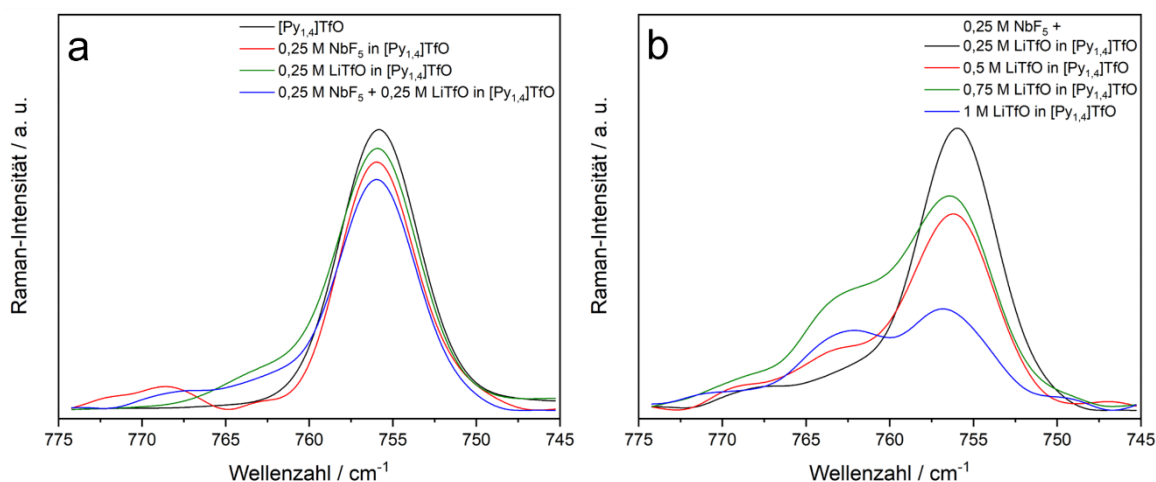


**Abb. 4.2.16:** Raman-Übersichtsspektren für a) reine IL  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  sowie  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit  $\text{NbF}_5$ - und  $\text{LiTfO}$ -Konzentrationen von jeweils 0,25 M und b)  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,25 M  $\text{NbF}_5$  mit verschiedene  $\text{LiTfO}$ -Konzentrationen von 0,25 bis 1 M.

Bei einer Wellenzahl von  $574\text{ cm}^{-1}$  tritt die asymmetrische Deformationsschwingung des  $\text{CF}_3$  [180], bei  $518\text{ cm}^{-1}$  die asymmetrische Deformationsschwingung der  $\text{SO}_3$ -Gruppe, jeweils aus dem  $\text{TfO}^-$  Anion auf [185].

Die Spektren für erhöhte  $\text{LiTfO}$ -Konzentrationen (Abb. 4.2.16, b) zeigen im Bereich von  $770$  bis  $750\text{ cm}^{-1}$  Verschiebungen zu höheren Wellenzahlen, durch Erhöhung der Konzentration. Da diese Schwingungen der symmetrischen Deformationsschwingung der  $\text{CF}_3$ -Gruppe aus dem Anion zugeordnet werden können und diese stark vom zugehörigen Kation abhängen [178, 180, 186], können durch diese Verschiebungen Informationen über die Koordination des  $\text{TfO}^-$  gewonnen werden. Aus diesem Grund werden für die Übersichtsspektren in Abb. 4.2.16 die detaillierten Spektren im Bereich zwischen  $775$  und  $745\text{ cm}^{-1}$  in Abb. 4.2.17 gezeigt.

Für die reine ionische Flüssigkeit (Abb. 4.2.17, a, schwarze Kurve) ist ein Peak bei  $756\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, der nur von der  $\delta_s(\text{CF}_3)$  aus dem Anion der IL stammen kann. Wird  $\text{NbF}_5$  in einer Konzentration von 0,25 M hinzugegeben (rote Kurve), ist ein weiterer Peak bei  $769\text{ cm}^{-1}$ , der auf die Koordinierung des  $\text{TfO}^-$  Anions zum  $\text{NbF}_5$  zurückzuführen ist, erkennbar. Wird  $\text{LiTfO}$  zur reinen ionischen Flüssigkeit gegeben (grüne Kurve), ist eine Verbreiterung des Peaks festzustellen, wobei ein weiteres Maximum bei  $763\text{ cm}^{-1}$  auftritt. Dies deutet auf die Koordinierung des  $\text{TfO}^-$  auch zum  $\text{LiTfO}$  bzw. des  $\text{Li}^+$  hin.

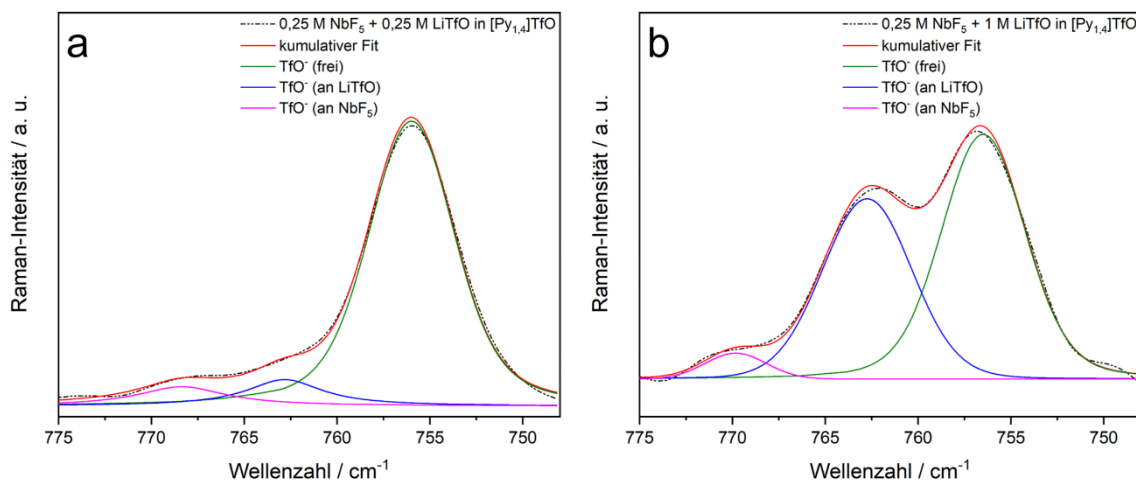


**Abb. 4.2.17: Raman-Detailspektren im Bereich von 775 bis 745  $\text{cm}^{-1}$  für a) reine IL  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  sowie  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit  $\text{NbF}_5$ - und  $\text{LiTfO}$ -Konzentrationen von jeweils 0,25 M und b)  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,25 M  $\text{NbF}_5$  und verschiedene  $\text{LiTfO}$ -Konzentrationen von 0,25 bis 1 M.**

Werden beide Komponenten in die Ionischen Flüssigkeit gegeben (blaue Kurve) so ist eine Überlagerung aus den beiden einzelnen Kurven zu beobachten. Wird die  $\text{LiTfO}$ -Konzentration weiter erhöht (Abb. 4.2.17, b) nimmt dabei das Peakverhältnis bei 756  $\text{cm}^{-1}$  zu 763  $\text{cm}^{-1}$  immer weiter ab. Zusätzlich scheint eine gewisse Verschiebung des Peaks bei 769  $\text{cm}^{-1}$ , der auf die Koordinierung des  $\text{TfO}^-$  um das  $\text{NbF}_5$  zurückgeht, vorzuliegen.

Diese Peaks können nun mathematisch über die Voigt-Funktion als Fit an die Messdaten angepasst werden, der die gemessene Funktion in einzelne, von der jeweiligen Position abhängige Peaks unterteilt. Dies soll für die Elektrolyte aus 0,25 M  $\text{NbF}_5$  und 0,25 bzw. 1 M  $\text{LiTfO}$  dargestellt werden. Die dabei entstehenden Graphen sind in Abb. 4.2.18 zu finden. Die übrigen Kurven, für reines  $\text{NbF}_5$  und  $\text{NbF}_5$  mit den  $\text{LiTfO}$ -Konzentrationen von 0,5 M sowie 0,75 M sind im Anhang (V) zu finden.

Die  $\text{TfO}^-$  Ionen, welche nur der Ionischen Flüssigkeit zuzuordnen sind, werden als „frei“ bezeichnet und sind in Abb. 4.2.18, a und b in grün dargestellt. Ihr Maximum tritt bei einer Wellenzahl von 756  $\text{cm}^{-1}$  auf und unterliegt für beide  $\text{LiTfO}$ -Konzentrationen keiner Verschiebung. Der Peak, der bei der Zugabe von 0,25 M  $\text{NbF}_5$  bei 769  $\text{cm}^{-1}$  auftritt, kann durch die Zugabe von  $\text{LiTfO}$  verschoben werden, wobei der hier durchgeführte Fit für 0,25 M  $\text{LiTfO}$  ein Maximum bei 768  $\text{cm}^{-1}$  ergibt. Bei 1 M  $\text{LiTfO}$  liegt dieses wiederum bei 770  $\text{cm}^{-1}$  (Abb. 4.2.18, b). Der Peak, der auf die Koordinierung des  $\text{TfO}^-$  um das  $\text{Li}^+$  zurückzuführen ist, befindet sich weiterhin bei 763  $\text{cm}^{-1}$ , seine Intensität nimmt jedoch mit steigender Konzentration an Lithiumtriflat zu.



**Abb. 4.2.18: Raman-Detailspektren im Bereich von 775 bis 745 cm<sup>-1</sup>, mit kumulativem Fit und der Koordinierung des TfO<sup>-</sup> Anions von [Py<sub>1,4</sub>]TfO mit NbF<sub>5</sub> und LiTfO, für 0,25 M NbF<sub>5</sub> mit a) 0,25 M LiTfO bzw. b) 1 M LiTfO.**

Die Berechnung erfolgt über das Intensitätsintegral der angepassten Peaks der einzelnen Spezies, sowie den Stoffmengenanteil, der über die molaren Konzentrationen bestimmt werden kann. Die Formel lautet dabei [187]:

$$N = \frac{A_{\text{koordiniert}} / (A_{\text{koordiniert}} + A_{\text{frei}})}{c_{\text{Spezies}} / (c_{\text{Spezies}} + c_{\text{IL}})} \quad (4.2-a)$$

Dabei entspricht N der Anzahl der koordinierten Spezies, in diesem Fall des TfO<sup>-</sup> Anions,  $A_{\text{koordiniert}}$  der Raman-Integralintensität des jeweiligen Peaks,  $A_{\text{frei}}$  der Intensität der freien TfO<sup>-</sup> Anionen,  $c_{\text{Spezies}}$  der molaren Konzentration der Spezies, an welche die Anionen koordiniert sind und  $c_{\text{IL}}$  der molaren Konzentration der Ionischen Flüssigkeit. Zur Berechnung ist die molare Konzentration der Ionischen Flüssigkeit erforderlich, die über das Verhältnis von Dichte und molarer Masse bestimmt werden kann:

$$c_{\text{IL}} = \frac{\rho_{\text{IL}}}{M_{\text{IL}}} = \frac{1252 \text{ g/L}}{291,33 \text{ g/mol}} = 4,30 \text{ mol/L} \quad (4.2-b)$$

Auf diese Weise konnten bereits die Koordinierungen für Zinkionen unter Einfluss des Acetat- [188] und TfO<sup>-</sup> Anions [189] gezeigt werden. Im vorliegenden Fall liefert die Berechnung der Koordinationszahlen des TfO<sup>-</sup> Anions für die Konzentrationen von 0 bis 1 M LiTfO folgende Werte, die in Tabelle 4.2-6 aufgeführt sind.

**Tabelle 4.2-6: Koordinationszahlen des  $\text{TfO}^-$  Anions für verschiedene  $\text{LiTfO}$  Konzentrationen in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$ .**

LiTfO-Konzentration	Koordinationszahlen des $\text{TfO}^-$ Anions	
	$\text{NbF}_5$	LiTfO
0	1,1	0
0,25 M	2,5	1,1
0,5 M	2,0	2,5
0,75 M	1,6	2,3
1 M	1,2	2,7

Die berechneten Koordinationszahlen zeigen, wie sehr die Bindung der  $\text{TfO}^-$  Anionen von der Konzentration des Lithiumtriflates abhängig ist, wobei koordinierte Spezies in der Form  $[\text{NbF}_5(\text{TfO})_N]^{N-}$  und  $[\text{Li}(\text{TfO})_{1+N}]^{N-}$  angegeben werden können. Befindet sich nur  $\text{NbF}_5$  in der IL, so ist eine Koordinationszahl von etwa 1 bestimmbar. Wird LiTfO hinzugegeben, steigt die Anzahl der  $\text{TfO}^-$  Ionen, die um  $\text{NbF}_5$  koordiniert sind, auf etwa 2,5 an, wobei die Anzahl der Anionen um die Lithiumspezies bei etwa 1 liegt. Wird die Konzentration an LiTfO schrittweise erhöht, so sinkt die Anzahl der an der Niobspezies koordinierten Anionen immer weiter ab, bis sie für 1 M LiTfO bei etwa 1,2 liegt. Die Koordinationszahl am  $\text{Li}^+$  nimmt dagegen immer weiter zu, liegt dabei im Bereich von 1 (für 0,25 M LiTfO) bis etwa 2,7 (für 1 M LiTfO). Eine höhere Koordinierung des Lithiumtriflates scheint die Abscheidung zu begünstigen. Dabei könnte die elektrochemische Reduktion zu elementarem Niob und Niobcarbid durch die verringerte Koordination des  $\text{NbF}_5$  durch die  $\text{TfO}^-$  Anionen (durch Lithiumsalzzugabe) optimiert werden, da die Niobspezies so leichter für die Reaktion zugänglich ist.

Diese Koordinierung des  $\text{TfO}^-$  Anions an die beiden Spezies könnte ebenso die verschiedenen Schichtbreiten erklären, welche mit dem AFM gemessen werden konnten. So könnte neben den Kationen und Anionen der Ionischen Flüssigkeit zusätzlich die Ausbildung von verschiedenen  $[\text{NbF}_5(\text{TfO})_N]^{N-}$  und  $[\text{Li}(\text{TfO})_{1+N}]^{N-}$ -Spezies Einfluss auf das Grenzflächenverhalten nehmen. Die Komplexierung des Anions mit den beiden elektroaktiven Spezies könnte zu einer veränderten Anordnung an der Grenzfläche führen und somit den Abscheidungsprozess unter Potentialkontrolle beeinflussen. Dies würde erklären, warum die Zugabe von LiTfO notwendig ist, um dickere und niobhaltige Schichten herstellen zu können.



Anhand dieser Messungen kann jedoch nicht eindeutig bestimmt werden, welche Spezies exakt an der Elektrode vorliegen oder über welche Orientierung sie verfügen.

#### 4.2.7 Zusammenfassung der Versuche zu Niob

Die durchgeführten Experimente zum elektrochemischen Verhalten bei der Abscheidung von Niob aus Ionischen Flüssigkeiten zeigen, dass eine Synthese von elementarem Niob ohne Zugabe eines Additives schwer möglich ist. Auf diese Weise können nur dünne, nicht deckende Schichten synthetisiert werden. Wird LiTfO hinzugegeben, so verbessern sich sowohl die Schichtdicke als auch die Niobgehalte, welche mit EDX nachgewiesen werden können. Dabei zeigt sich, dass eine höhere Konzentration an Lithiumtriflat zu einer Verbesserung der Qualität der Schichten führt sowie teilweise kristalline Strukturen abgeschieden und mit der Rasterelektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie gezeigt werden können. Jedoch ist die Anwesenheit von hohen Fluoranteilen festzustellen, die bei den Synthesen aus allen Elektrolyten auftritt. Die Analyse mittels Röntgendiffraktometrie beweist die Entstehung von metallischem Niob, welches zusammen mit Lithiumfluorid in den Schichten vorhanden ist, wobei in allen Fällen Reflexe vom Kupfersubstrat gemessen werden können. Wird statt Pt als Gegenelektrode Nb verwendet, können zusätzlich Hinweise auf Niobcarbid und weitere Niob-Legierungen erhalten werden. Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen unterstreichen die Präsenz von Niob in metallischer und oxidiert Form. Dabei ist neben Lithiumfluorid auch Niobcarbid zu finden, welches sich möglicherweise durch Zersetzungsprodukte der Ionischen Flüssigkeit gebildet haben könnte. Die Analyse der Elektrolyte mit der Rasterkraftmikroskopie zeigt den Einfluss von NbF<sub>5</sub> und LiTfO auf die Ionische Flüssigkeit und deren Grenzflächenverhalten. Dabei sind insbesondere für eine höhere LiTfO-Konzentration gewisse Übergänge zwischen den Solvationsschichten festzustellen. Diese könnten auf die mittels Raman-Spektroskopie gezeigten koordinierten TfO<sup>-</sup> Ionen an die beiden elektroaktiven Spezies hindeuten, welche sich an der Elektrode und in den jeweiligen Schichten anreichern. Die Berechnung der Koordinationszahlen ergibt die Koordinierung der Anionen, die sich um NbF<sub>5</sub> und Li<sup>+</sup> befinden. Dabei wird insbesondere das Li<sup>+</sup> durch eine höhere Anzahl an Anionen koordiniert, wobei das NbF<sub>5</sub> geringere Koordinierung aufweist. Daraus könnte ein Vorteil für die elektrochemische Reduktion der Niob-Spezies resultieren und somit die Abscheidung zu elementarem Niob verbessert oder erst ermöglicht werden. Grundsätzlich scheint über dieses Verfahren die elektrochemische Abscheidung von Niob aus Ionischen Flüssigkeiten möglich zu sein, die jedoch an die Entstehung von LiF gekoppelt ist. Zusätzlich können mögliche Zersetzungsprodukte der IL zur Bildung von NbC führen.

## 5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit zeigt die Komplexität von elektrochemischen Vorgängen in Ionischen Flüssigkeiten während der Synthese von siliziumbasierten Strukturen und der Abscheidung von metallischem Niob. Zum ersten Mal wird das elektrochemische Verhalten von Aminoorganosilanen in Ionischen Flüssigkeiten untersucht und dabei gezeigt, dass eine elektrochemische Herstellung von Nanopartikeln und Netzwerkstrukturen auf Basis von Silizium möglich ist, wobei diese von der Wahl der IL und des Herstellungsverfahrens abhängig sind. Im Vergleich zur Siliziumabscheidung aus Siliziumtetrahalogeniden, bei der die Entstehung von Nanopartikeln bekannt ist, führt die Mischung von den hier verwendeten Silanen mit  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  zu einer Entmischung der Elektrolyten im elektrischen Feld, was in der Synthese von geordneten, siliziumhaltigen Netzwerkstrukturen resultiert, die so bisher nicht bekannt war. Die Analyse dieser Strukturen offenbart eine Zusammensetzung aus hauptsächlich Silizium, Kohlenstoff und Stickstoff, wobei Si-N-Bindungen gezeigt werden können. Daraus resultiert, dass kein elementares Silizium, sondern verschiedene siliziumbasierte, organische Verbindungen hergestellt worden sind. Die Wahl des Abscheidungsverfahrens kann dabei die Größe und Form dieser Strukturen beeinflussen und ermöglicht für weitere Anwendungen eine Option zur gezielten Synthese von gewünschten Strukturen.

Die elektrochemische Abscheidung von Niob aus Ionischen Flüssigkeiten hat verschiedene Herausforderungen ergeben. So ist die Notwendigkeit eines Additives (hier  $\text{LiTfO}$ ) für den Prozess ersichtlich, wobei dessen Konzentration Einfluss auf Gestalt und Zusammensetzung der jeweiligen hergestellten Schichten besitzt. Die Analyse der Strukturen zeigt dabei die Entstehung von metallischem Niob, welches jedoch nur unter der Bildung von Lithiumfluorid entsteht.  $\text{LiF}$  wird dabei in die entstehenden Schichten eingebaut, sodass die Abscheidung nicht nur Niob enthalten würde. Dies erschwert die Synthese von rein metallischen Niobschichten auf dem Substrat. Zusätzlich entsteht Niobcarbid, vermutlich über Zersetzungsprodukte der Ionischen Flüssigkeit, welches ebenfalls in den hergestellten Schichten detektiert werden kann. Die Untersuchungen der Elektrolyten mittels AFM und Raman-Spektroskopie zeigen die Komplexität des Grenzflächen- und des Elektrolytverhaltens unter Zugabe und Variation der elektroaktiven Spezies. Die Koordinierungen des  $\text{TfO}^-$  Anions, welche stark vom Kation oder der Konzentration an zugegebenen Präkursoren abhängig sind, können eindeutig nachgewiesen werden und legen die Notwendigkeit einer erhöhten Konzentration an  $\text{LiTfO}$  nah. Grundsätzlich kann somit die elektrochemische Abscheidung von metallischem Niob aus Ionischen Flüssigkeiten gezeigt werden, wobei die Herausforderungen für die Herstellung von ausschließlich aus Niob bestehenden Strukturen dargestellt worden ist.

## 6 Ausblick

Die in dieser Arbeit hergestellten siliziumbasierten Schichten weisen unter Luftkontakt, aber auch unter längerer Lagerung in einer Argon gefüllten Handschuhbox, ein starkes Oxidationsverhalten auf. Zur genaueren Analyse der Bindungsverhältnisse mittels XPS müsste die Synthese und Untersuchungen dieser Strukturen optimiert werden. So könnte eine Abscheidung direkt in einer Handschuhbox durchgeführt werden, welche an eine entsprechende Analyseeinheit angeschlossen ist. Zusätzlich sind nur relativ geringe Schichtdicken herstellbar, was über die EDX-Analysen und die resultierende Detektion des Substrates gezeigt werden kann. Eine Optimierung der Schichtdicke könnte für weitere Anwendungen interessant sein. Dies könnte über die Verwendung von anderen Ionischen Flüssigkeiten realisiert werden, welche eine höhere Löslichkeit für Aminoorganosilane aufweisen. Jedoch muss ein vergleichbares elektrochemisches Verhalten wie in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  vorliegen, da sonst die Synthese von porösen, netzwerkartigen Strukturen nicht möglich ist. Ebenfalls könnten weitere Aminoorganosilane untersucht werden, da sich eine Abhängigkeit der Herstellung der gezeigten Strukturen von ihrem jeweiligen Präkursor zeigt. Grundsätzlich sind derartige poröse, geordnete Strukturen für verschiedene Anwendungen denkbar. So ist eine Anwendung als Elektrodenmaterial für Lithiumionenbatterien [190, 191] sowie für chromatographische [192, 193] oder katalytische Verfahren [194, 195] denkbar.

Für Niob gilt es, den Abscheideprozess zu optimieren, dabei muss der Fokus vor allem auf die Herstellung von LiF-freien Schichten gelegt werden. Eine höhere Temperatur könnte möglicherweise zu einer elektrischen Fällung des Lithiumfluorids von der Elektrode in den Elektrolyten führen, was bei der Entfernung von Teilchen aus Gasen bekannt ist [196]. Ebenfalls könnte die Verwendung einer elektrochemisch und thermisch stabilen Ionischen Flüssigkeit zur Minimierung von Zersetzungsprodukten und damit möglicherweise zur Unterdrückung der NbC-Bildung führen. Dabei könnte vor allem die Ionische Flüssigkeit 1-Methyl-1-propylpyrrolidinium trifluormethansulfonat ( $[\text{Py}_{1,3}]\text{TfO}$ ) interessant sein, die einen Schmelzpunkt von etwa 75 °C aufweist und über ein breites elektrochemisches Fenster verfügt. Grundsätzlich wäre auch die Abscheidung von Schichten interessant, die Niobcarbid enthalten, da es durch seine Härte die Eigenschaften von Stählen verbessern kann [197, 198]. Zusätzlich kann es als Kornwachstumsinhibitor in Wolframcarbid-Kobalt-Hartmetallen eingesetzt werden [199]. Auch in Untersuchungen zu Lithium-Schwefel Batterien kann NbC als Zusatz in kohlenstoffhaltigen Matritzen verwendet werden [200].

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nature*, 451 (2008) 652-657.
- [2] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.*, 112 (2000) 3926-3945.
- [3] P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci.*, 8 (1914) 405-422.
- [4] P. Wasserscheid, *Chemie in Unserer Zeit*, 37 (2003) 52-63.
- [5] F. Endres, A. P. Abbot, D. R. MacFarlane, 2008. *Electrodeposition from Ionic Liquids*. 1. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH. ISBN: 978-3-527-31565-9.
- [6] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, X. Zhang, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 35 (2006) 1475-1517.
- [7] M. Freemantle, *Chem. Eng. News*, 76 (1998) 32-37.
- [8] P. Wasserscheid, T. Welton, 2003. *Ionic Liquids in Synthesis*. 1. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH. ISBN: 3-527-30515-7.
- [9] Z. B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.*, 12 (2006) 2196-2212.
- [10] E. I. Rogers, B. Slukic, C. Hardacre, R. G. Compton, *J. Chem. Eng. Data*, 54 (2009) 2049-2053.
- [11] D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 4164-4170.
- [12] R. J. Gale, R. A. Osteryoung, *Electrochim. Acta*, 25 (1980) 1537-1529.
- [13] F. Endres, *ChemPhysChem*, 3 (2002) 144-154.
- [14] L. H. S. Gasparotto, N. Borisenko, O. Höfft, R. Al-Salman, W. Maus-Friedrichs, N. Bocchi, S. Zein El Abedin, F. Endres, *Electrochim. Acta*, 55 (2009) 218-226.
- [15] R. Al-Salman, S. Zein El Abedin, F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008) 4650-4657.
- [16] G. Pulletikurthi, A. Lahiri, T. Carstens, N. Borisenko, S. Zein El Abedin, F. Endres, *J. Solid State Electrochem.*, 17 (2013) 2823-2332.
- [17] M. Schlesinger, M. Paunovic, 2010. *Modern Electroplating*. 5. Auflage, Hoboken (USA): Wiley-VCH. ISBN: 978-0-470-16778-6.
- [18] M. Johnston, J.-J. Lee, G. S. Chottiner, B. Miller, T. Tsuda, C. L. Hussey, D. A. Scherson, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 11296-11300.

- [19] F. Endres, A. P. Abbot, D. R. MacFarlane, 2017. *Electrodeposition from Ionic Liquids*. 2. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH. ISBN: 978-3-527-33602-9.
- [20] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 1263-1264.
- [21] A. Krause, A. Balducci, *Electrochem. Commun.*, 13 (2011) 814-817.
- [22] C. Schütter, A. R. Neale, P. Wilde, P. Goodrich, C. Hardacre, S. Passerini, J. Jacquemin, A. Balducci, *Electrochim. Acta*, 220 (2016) 146-155.
- [23] M. Vranes, S. Dozic, V. Djerić, S. Gadzuric, *J. Chem. Eng. Data*, 57 (2012) 1072-1077.
- [24] A. A. Fannin Jr., D. A. Floreani, L. A. King, J. S. Landres, B. J. Piersma, D. J. Stech, R. L. Vaughn, J. S. Wilkes, J. L. Williams, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 2614-2621.
- [25] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.*, 8 (2009) 621-629.
- [26] A. Lahiri, T. Lu, N. Behrens, N. Borisenko, G. Li, F. Endres, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9 (2017) 11350-11355.
- [27] A. Balducci, R. Dugas, P. L. Taberna, P. Simon, D. Plee, M. Mastragostino, S. Passerini, *J. Power Sources*, 165 (2007) 922-927.
- [28] J. Stoimenovski, D. R. MacFarlane, K. Bica, R. D. Rogers, *Pharm. Res.*, 27 (2010) 521-526.
- [29] C. Ye, W. Liu, Y. Chen, L. Yu, *Chem. Commun.*, (2001) 2244-2245.
- [30] A. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, 2007. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102. Auflage. Berlin: de Gruyter. ISBN: 978-3-11-017770-1.
- [31] U. Hilleringmann, 2019. *Silizium-Halbleitertechnologie*. 7. Auflage. Wiesbaden Springer. ISBN: 978-3-658-23443-0.
- [32] P. Wellmann, 2017. *Materialien der Elektronik und Energietechnik*. 1. Auflage. Wiesbaden: Springer. ISBN: 978-3-658-14005-2.
- [33] US. Geological Survey, *Mineral commodity summaries 2018*, Virginia, USA, 2018.
- [34] L. Gmelin, E. H. E. Pietsch, A. Kotowski, M. Becke-Goehring, 1989. *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*. 8. Auflage. Berlin: Springer. ISBN: 3-540-93582-7.

- [35] M. Woelki, J. H. Scaroni, 1994. *Writing on silicon wafers*. Anmeldung: 09.04.1993. US Patentschrift US 5,329,090. 12.07.1994.
- [36] J. T. Santini Jr., M. J. Cima, R. Langer, *Nature*, 397 (1999) 335-338.
- [37] R. Huebener, 2017. *Leiter, Halbleiter, Supraleiter*. 2. Auflage. Berlin: Springer. ISBN: 978-3-662-53280-5.
- [38] D. E. Carlson, C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.*, 28 (1976) 671-673.
- [39] S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, M. A. Green, *J. Appl. Phys.*, 101 (2007) 093105-1-093105-8.
- [40] E. Garnett, P. Yang, *Nano Lett.*, 10 (2010) 1082-1087.
- [41] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, Y. Cui, *Nat. Nanotechnol.*, 3 (2008) 31-35.
- [42] A. Lahiri, F. Endres, *J. Electrochem. Soc.*, 164 (2017) D597-D612.
- [43] E. Kroke, Y.-L. Li, C. Kenetschny, E. Lecomte, C. Fasel, R. Riedel, *Mater. Sci. Eng. R*, 26 (2000) 97-199.
- [44] C. Ackerhans, B. Räke, R. Krätzner, P. Müller, H. W. Roesky, I. Uson, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000 (2000) 827-830.
- [45] L. A. Vermeulen, K. Smith, J. Wang, *Electrochim. Acta*, 45 (1999) 1007-1014.
- [46] A. Kunai, T. Kawakami, E. Toyoda, M. Ishikawa, *Organometallics*, 10 (1991) 2001-2003.
- [47] Y. J. Kim, Y. S. Choi, K. S. Shin, S. H. Cho, I. S. Choi, J. G. Han, *Curr. Appl. Phys.*, 10 (2010) 354-356.
- [48] S. M. Yoon, I. N. Miaoulis, *J. Cryst. Growth*, 126 (1993) 275-284.
- [49] B. Fuhrmann, H. S. Leipner, H.-R. Höche, *Nano Lett.*, 5 (2005) 2524-2527.
- [50] B. S. Meyerson, *Appl. Phys. Lett.*, 48 (1986) 797-799.
- [51] Y.-K. Kim, Y.-W. Park, S.-H. Lee, 2002. *Method of forming silicon containing thin films by atomic layer deposition utilizing trisdimethylaminosilane*. Anmeldung: 20.06.2001. US Patentschrift US 6,391,803 B1. 21.05.2002.
- [52] A. L. Bieber, L. Massot, M. Gibilaro, L. Cassayre, P. Taxil, P. Chamelot, *Electrochim. Acta*, 62 (2012) 282-289.
- [53] S. K. Cho, F.-R. F. Fan, A. J. Bard, *Angew. Chem.*, 124 (2012) 12912-12916.

- [54] S. Zein El Abedin, N. Borisenko, F. Endres, *Electrochem. Commun.*, 6 (2004) 510-514.
- [55] N. Borisenko, S. Zein El Abedin, F. Endres, *J. Phys. Chem. B*, 12 (2006) 6250-6256.
- [56] A. Lahiri, G. Pulletikurthi, N. Behrens, T. Cui, F. Endres, *J. Phys. Chem. C*, 122 (2018) 14499-14510.
- [57] A. E. Austin, 1976. *Silicon Electrodeposition*. Anmeldung: 17.11.1975. US Patentschrift US 3,990,953. 9.11.1976.
- [58] M. Bechelany, J. Elias, P. Brodard, J. Michler, L. Philippe, *Thin Solid Films*, 520 (2012) 1895-1901.
- [59] Y. Takeda, R. Kanno, O. Yamamoto, T. R. R. Mohan, C.-H. Lee, F. A. Kröger, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 1221-1224.
- [60] Y. Zhong, B. Song, F. Peng, Y. Wu, S. Wu, Y. Su, Y. He, *Chem. Comm.*, 52 (2016) 13444-13447.
- [61] D. Kummer, E. G. Rochow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 321 (1963) 20-40.
- [62] T. Schlosser, A. Sladek, W. Hiller, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.*, 49 (1994) 1247-1255.
- [63] K. Kraushaar, M. Herbig, D. Schmidt, J. Wagler, U. Böhme, E. Kroke, *Z. Naturforsch. B: Chem Sci.*, 72 (2017) 909-921.
- [64] H. Sicius, 2016. *Vanadiumgruppe: Elemente der fünften Nebengruppe*. 1. Auflage. Wiesbaden: Springer. ISBN: 978-3-658-13370-2.
- [65] <https://www.wallstreet-online.de/nachricht/10424822-schatzsuche-niob-quelle> [abgerufen am 11.02.2019].
- [66] S. Liesert, L. Antoni, P. O. Santacreu, 2005. *Niobium-stabilized 14 % chromium ferritic steel, and use of same in the automobile sector*. Anmeldung: 14.03.2002. US Patentschrift US 6,921,440 B2. 26.07.2005.
- [67] J.-M. Zhang, W.-H. Sun, H. Sun, *J. Iron Steel Res. Int*, 17 (2010) 63-67.
- [68] J. M. Gomez, C. Lang, V. Wohlgemuth, 2013. *IT-gestütztes Ressourcen- und Energiemanagement*. 1. Auflage. Berlin: Springer. ISBN: 978-3-642-35029-0.
- [69] C. C. Tsuei, L. R. Newkirk, *J. Mater. Sci.*, 8 (1973) 1307-1314.
- [70] R. Roberge, J. L. Fihey, *J. Appl. Phys.*, 48 (1977) 1327-1331.

- [71] A. S. Zaimovskii, *At. Energ.*, 45 (1978) 1165-1168.
- [72] G. P. Sabol, S. G. McDonald, III, 1987. *Process for fabricating a zirconium-niobium alloy and articles resulting therefrom*. Anmeldung: 22.01.1985. US Patentschrift US 4,649,023. 10.03.1987.
- [73] T. Nakamori, T. Tsuruoka, S. Shibata, T. Kanamori, 1989. *Heating resistor and method for making same*. Anmeldung: 11.03.1988. US Patentschrift US 4,849,605. 18.07.1989.
- [74] P. C. R. Varma, P. Periyat, M. Oubaha, C. McDonagh, B. Duffy, *Surf. Coat. Technol.*, 205 (2011) 3992-3998.
- [75] Y. Li, K. S. Munir, J. Lin, C. Wen, *Bioact. Mater.*, 1 (2016) 127-131.
- [76] M. Weinmann, C. Schnitter, M. Stenzel, J. Markhoff, C. Schulze, R. Bader, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 75 (2018) 126-136.
- [77] S. Bagheri, N. Strohfeldt, M. Ubl, A. Berrier, M. Merker, G. Richter, M. Siegel, H. Giessen, *ACS Photonics*, 5 (2018) 3298-3304.
- [78] D. Inman, S. H. White, *J. Appl. Electrochem.*, 8 (1978) 375-390.
- [79] K. Kamada, M. Mukai, Y. Matsumoto, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 321-327.
- [80] G. W. Mellors, S. Senderoff, *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 266-272.
- [81] S. Senderoff, G. W. Mellors, *J. Electrochem. Soc.*, 113 (1966) 66-71.
- [82] F. Lanthelme, A. Barhoun, J. Chevalet, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 324-331.
- [83] F. Lantelme, Y. Berghoute, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 3306-3311.
- [84] K. D. Sienerth, E. M. Hondrogiannis, G. Mamantov, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 1762-1769.
- [85] P. Chamelot, P. Taxil, D. Oquab, J. Serp, B. Lafage, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 4131-4137.
- [86] A. Vacca, M. Mascia, L. Mais, S. Rizzardini, F. Delogu, S. Palmas, *Electrocatalysis*, 5 (2014) 16-22.
- [87] P. Giridhar, S. Zein El Abedin, A. Bund, A. Ispas, F. Endres, *Electrochim. Acta*, 129 (2014) 312-317.
- [88] M. Mascia, A. Vacca, L. Mais, S. Palmas, E. Musu, F. Delogu, *Thin Solid Films*, 571 (2014) 325-331.



- [89] S. Zein El Abedin, H. K. Farag, E. M. Moustafa, U. Welz-Biermann, F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7 (2005) 2333-2339.
- [90] K. Blagg, T. Greymountain, W. Kern, M. Singh, *Electrochem. Commun.*, 101 (2019) 39-42.
- [91] R. G. Compton, E. Laborda, K. R. Ward, 2014. *Understanding Voltammetry: Simulation of Electrode Processes*. 1. Auflage. London (England): Imperial College Press. ISBN: 978-1-78326-323-3.
- [92] R. Holze, 1998. *Leitfaden der Elektrochemie*. 1. Auflage. Stuttgart: Teubner. ISBN: 978-3-519-03547-3.
- [93] J. Heinze, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 823-916.
- [94] C. H. Haman, W. Vielstich, 2005. *Elektrochemie*. 4. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH. ISBN: 978-3-527-31068-5.
- [95] A. Ul-Hamid, 2018. *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*. 1. Auflage. Cham (Schweiz): Springer. ISBN: 978-3-319-98481-0
- [96] K. Mühlethaler, *Naturwissenschaften*, 62 (1975) 497-502.
- [97] R. F. Egerton, 2005. *Physical Principles of Electron Microscopy*. 1. Auflage. New York (USA): Springer. ISBN: 978-0387-25800-0.
- [98] Z. L. Wang, 2000. *Characterization of Nanophase Materials*. 1. Auflage. Weinheim: Wiley VCH. ISBN: 3-527-29837-1.
- [99] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, 2009. *Moderne Röntgenbeugung*. 2. Auflage. Wiesbaden: Vieweg+Teubner. ISBN: 978-3-8351-0166-1.
- [100] L. Spieß, R. Schwarzer, H. Behnken, G. Teichert, 2005. *Moderne Röntgenbeugung*. 1. Auflage. Wiesbaden: Teubner. ISBN: 978-3-519-00522-3.
- [101] D. Meschede, 2010. *Gerthsen Physik*. 24. Auflage. Berlin: Springer. ISBN: 978-3-642-12893-6.
- [102] W. Demtröder, 2010. *Experimentalphysik 3*. 4. Auflage. Dordrecht (Niederlande): Springer. ISBN: 978-3-642-03910-2.
- [103] The Surface Science Society of Japan, 2018. *Compendium of Surface and Interface Analysis*. 1. Auflage. Singapur: Springer. ISBN: 978-981-10-6155-4.

- [104] S. K. Sharma, D. S. Verma, L. U. Khan, S. Kumar, S. B. Khan, 2018. *Handbook of Materials Characterization*. 1. Auflage. Cham (Schweiz): Springer. ISBN: 978-3-319-92954-5.
- [105] J. Bauch, R. Rosenkranz, 2017. *Physikalische Werkstoffdiagnostik*. 1. Auflage. Berlin: Springer. ISBN: 978-3-662-53951-4.
- [106] T. L. Alford, L. C. Feldman, J. W. Mayer, 2007. *Fundamentals of Nanoscale Film Analysis*. 1. Auflage. New York (USA): Springer. ISBN: 978-0-387-29260-1.
- [107] M. Stamm, 2008. *Polymer Surface and Interfaces*. 1. Auflage. Berlin: Springer. ISBN: 978-3-540-73864-0.
- [108] M. Mulisch, U. Welsch, 2015. *Romeis Mikroskopische Technik*. 19. Auflage. Berlin: Springer. ISBN: 978-3-642-55189-5.
- [109] S. Alexander, L. Hellemans, O. Marti, J. Schneir, V. Elings, P. K. Hansma, M. Longmire, J. Gurley, *J. Appl. Phys.*, 65 (1989) 164-167.
- [110] P. Marcus, F. Mansfeld, 2006. *Corrosion Science and Engineering*. 1. Auflage. Boca Raton (USA): CRC Press. ISBN: 978-0-8247-5952-0.
- [111] Y. Martin, C. C. Williams, H. K. Wickramasinghe, *J. Appl. Phys.*, 61 (1987) 4723-4729.
- [112] P. K. Hansma, J. P. Cleveland, M. Radmacher, D. A. Walters, P. E. Hillner, M. Bezanilla, M. Fritz, D. Vie, H. G. Hansma, C. B. Prater, J. Massie, L. Fukunaga, J. Gurley, V. Elings, *Appl. Phys. Lett.*, 64 (1994) 1738-1740.
- [113] P. A. Tipler, G. Mosca, 2009. *Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*. 6. Auflage. Berlin: Springer. ISBN: 978-3-8274-1945-3.
- [114] M. M. Kalisov, A. V. Ankudinov, V. A. Penniyayen, I. A. Nyapshaev, A. V. Kipenko, K. I. Timoshchuk, S. A. Podzorova, B. V. Krylov, *Tech. Phys. Lett.*, 43 (2017) 209-212.
- [115] J. Brugger, R. A. Buser, N. F. de Rooij, *Sens. Actuators A*, 34 (1992) 193-200.
- [116] N. Borisenko, R. Atkin, F. Endres, *Electrochem. Soc. Interface*, 23 (2014) 59-63
- [117] F. Endres, N. Borisenko, S. Zein El Abedin, R. Hayes, R. Atkin, *Faraday Discuss.*, 154 (2012) 221-233.
- [118] H. Günzler, H.-U. Gremlich, 2003. *IR-Spektroskopie*. 4. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH. ISBN: 3-527-30801-6.

- [119] H. Haken, H. C. Wolf, 2006. *Molekülphysik und Quantenchemie*. 5. Auflage. Berlin: Springer. ISBN: 978-3-540-30314-5.
- [120] M. H. Gey, 2015. *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik*. 3. Auflage. Berlin: Springer. ISBN: 978-3-662-46254-6.
- [121] C. Czeslik, H. Seemann, R. Winter, 2007. *Basiswissen Physikalische Chemie*. 2. Auflage. Wiesbaden: Teubner. ISBN: 978-3-8351-0047-3.
- [122] P. Johansson, L. E. Fast, A. Matic, G. B. Appetecchi, S. Passerini, *J. Power Sources*, 195 (2010) 2074-2076.
- [123] A. B. Pereiro, H. I. M. Veiga, J. M. S. S. Esperanca, A. Rodriguez, *J. Chem. Thermodyn.*, 41 (2009) 1419-1423.
- [124] M. Okuniewski, K. Paduszński, U. Domańska, *J. Chem. Eng. Data*, 61 (2016) 1296-1304.
- [125] A. J. Bard, L. R. Faulkner, 2001. *Electrochemical Methods*. 2. Auflage. Hoboken (USA): Wiley. ISBN: 0-471-04372-99.
- [126] X. Meng, R. Al-Salman, J. Zhao, N. Borissenko, Y. Li, F. Endres, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48 (2009) 2703-2707.
- [127] X. Liu, Y. Zhang, D. Ge, J. Zhao, Y. Li, F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 5100-5105.
- [128] T. Carstens, A. Prowald, S. Zein El Abedin, F. Endres, *J. Solid State Electrochem.*, 16 (2012) 3479-3485.
- [129] A. Lahiri, N. Behrens, G. Pulletikurthi, A. Yochelis, E. Kroke, T. Cui, F. Endres, *Sci. Adv.*, 4 (2018) eaau9663.
- [130] R. Atkin, S. Zein El Abedin, R. Hayes, L. H. S. Gasparotto, N. Borisenko, F. Endres, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 13266-13272.
- [131] G. F. Cerofolini, C. Galati, L. Renna, *Surf. Interface Anal.*, 34 (2002) 583-590.
- [132] G. Hollinger, *Appl. Surf. Sci.*, 8 (1981) 318-336.
- [133] W. Hansch, A. Nakajima, S. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.*, 75 (1999) 1535-1537.
- [134] F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmoff, *Phys. Rev. B*, 38 (1988) 6084-6096.
- [135] L. Bergström, R. J. Pugh, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (1989) 103-109.

- [136] S. M. Castanho, R. Moreno, J. L. G. Fierro, *J. Mater. Sci.*, 32 (1997) 157-162.
- [137] E. Ravizza, S. Spadoni, R. Piagge, P. Comite, C. Wiemer, *Surf. Interface Anal.*, 44 (2012) 1209-1213.
- [138] L.-A. O'Hare, B. Parbhoo, S. R. Leadley, *Surf. Interface Anal.*, 36 (2004) 1427-1434.
- [139] M. Olschewski, R. Gustus, O. Höfft, A. Lahiri, F. Endres, *J. Phys. Chem. C*, 121 (2017) 2675-2682.
- [140] S. Men, K. R. J. Lovelock, P. Licence, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011) 15244-15255.
- [141] R. C. Gray, J. C. Carver, D. M. Hercules, *J. Electron. Spectros. Relat. Phenomena*, 8 (1976) 343-357.
- [142] R. Gustus, L. Wegewitz, S. Sedelmeier, O. Höfft, J. Wieser, M. Rehahn, F. Endres, W. Maus-Friedrichs, *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015) 228-233.
- [143] A. T. Heitsch, V. A. Akhavan, B. A. Korgel, *Chem. Mater.*, 23 (2011) 2697-2699.
- [144] V. Hoffmann, G. Pulletikurthi, T. Carstens, A. Lahiri, A. Borodin, M. Schammer, B. Horstmann, A. Latz, F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20 (2018) 4760-4771.
- [145] R. Hayes, N. Borisenko, B. Corr, G. B. Webber, F. Endres, R. Atkin, *Chem. Commun.*, 48 (2012) 10246-10248.
- [146] N. Borisenko, A. Lahiri, G. Pulletikurthi, T. Cui, T. Carstens, J. Zahlbach, R. Atkin, F. Endres, *Faraday Discuss.*, 206 (2018) 459-473.
- [147] R. Hayes, N. Borisenko, M. K. Tam, P. C. Howlett, F. Endres, R. Atkin, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 6855-6863.
- [148] A. Lahiri, M. Shapouri Ghazvini, G. Pulletikurthi, T. Cui, V. Klemm, D. Rafaja, F. Endres, *J. Phys. Chem. Lett.*, 9 (2018) 1272-1278.
- [149] T. Carstens, A. Ispas, N. Borisenko, R. Atkin, A. Bund, F. Endres, *Electrochim. Acta*, 197 (2016) 374-387.
- [150] O. B. Babushkina, E. O. Lomako, W. Freyland, *Electrochim. Acta*, 62 (2012) 234-241.
- [151] S. A. Kuznetsov, *Pure Appl. Chem.*, 81 (2009) 1423-1439.
- [152] P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, A. F. Hollenkamp, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7 (2004) A97-A101.

- [153] A. Farnicola, F. Croce, B. Scrosati, T. Watanabe, H. Ohno, *J. Power Sources*, 174 (2007) 342-348.
- [154] G. H. Lane, A. S. Best, D. R. MacFarlane, A. F. Hollenkamp, M. Forsyth, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) A876-A884.
- [155] A. Willert, A. Prowald, S. Zein El Abedin, O. Höfft, F. Endres, *Aust. J. Chem.*, 65 (2012) 1507-1512.
- [156] A. Prowald, S. Zein El Abedin, N. Borisenko, F. Endres, *Z. Phys. Chem.*, 226 (2012) 121-128.
- [157] L. H. S. Gasparotto, N. Borisenko, N. Bocchi, S. Zein El Abedin, F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 (2009) 11140-11145.
- [158] N. Borisenko, R. Atkin, A. Lahiri, S. Zein El Abdedin, F. Endres, *J. Phys.: Condens. Matter*, 26 (2014) 284111-284119.
- [159] A. Lahiri, G. Li, M. Olschewski, F. Endres, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8 (2016) 34143-34150.
- [160] D. A. Wynn, M. M. Roth, B. D. Pollard, *Talanta*, 31 (1984) 1036-1040.
- [161] C. E. Messer, *J. Solid State Chem.*, 2 (1970) 144-155.
- [162] E. H. Ekiz, T. G. Lach, R. S. Averbach, N. A. Mara, I. J. Beyerlein, M. Pouryazdan, H. Hahn, P. Bellon, *Acta Mater.*, 72 (2014) 178-191.
- [163] E. Botcharova, J. Freudenberger, L. Schultz, *Acta Mater.*, 54 (2006) 3333-3341.
- [164] J. Choi, N. King, P. A. Maggard, *ACS Nano*, 7 (2013) 1699-1708.
- [165] P. P. Sahoo, P. A. Maggard, *Inorg. Chem.*, 52 (2013) 4443-4450.
- [166] H. Zuhailawati, H. M. Salihin, Y. Mahani, *J. Alloys Compd.*, 489 (2010) 369-374.
- [167] A. Dacca, G. Gemme, L. Mattera, R. Parodi, *Appl. Surf. Sci.*, 126 (1998) 219-230.
- [168] M. Grundner, J. Halbritter, *J. Appl. Phys.*, 51 (1980) 397-405.
- [169] A. Darlinski, J. Halbritter, *Surf. Interface Anal.*, 10 (1987) 223-237.
- [170] M. K. Bahl, *J. Phys. Chem. Solids*, 36 (1975) 485-191.
- [171] N. V. Alov, *J. Anal. Chem.*, 60 (2005) 431-435.
- [172] J. F. Moulder, W. F. Stickley, P. E. Sobol, K. E. Bomben, 1992. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. 1. Auflage. Minnesota (USA): Physical Electronics Division. ISBN: 978-0962702624.

- [173] M. Braic, V. Braic, M. Balaceanu, A. Vladescu, C. N. Zoita, I. Titorencu, V. Jinga, F. Miculescu, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 4064-4068.
- [174] L. Ramqvist, K. Hamrin, G. Johansson, A. Fahlman, C. Nordling, *J. Phys. Chem. Solids*, 30 (1969) 1835-1847.
- [175] C.-Y. Chiang, Y. J. Shen, M. J. Reddy, P. P. Chu, *J. Power Sources*, 123 (2003) 222-229.
- [176] D. Aurbach, I. Weissmann, A. Schechter, H. Cohen, *Langmuir*, 12 (1996) 3991-4007.
- [177] W. Huang, R. Frech, R. A. Wheeler, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 100-110.
- [178] C. P. Rhodes, R. Frech, *Macromolecules*, 34 (2001) 2660-2666.
- [179] F. Quiles, A. Burneau, *Vib. Spectrosc.*, 18 (1998) 61-75.
- [180] C. P. Rhodes, R. Frech, *Solid State Ionics*, 136-137 (2000) 1131-1137.
- [181] M. B. Alves, V. O. Santos Jr., V. C. D. Soares, P. A. Z. Suarez, J. C. Rubim, *J. Raman Spectrosc.*, 39 (2008) 1388-1395.
- [182] I. R. Beattie, K. M. S. Livingston, G. A. Ozin, D. J. Reynolds, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 958-965.
- [183] A. A. McConnell, J. S. Anderson, C. N. R. Rao, *Spectrochim. Acta*, 32A (1976) 1067-1076.
- [184] B. X. Huang, K. Wang, J. S. Church, Y.-S. Li, *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 2571-2577.
- [185] E. L. Varette, E. L. Fernandez, A. B. Altabef, *Spectrochim Acta*, 47A (1991) 1767-1774.
- [186] G. Petersen, P. Jacobsson, L. M. Torell, *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 1495-1497.
- [187] G. G. Giffin, A. Moretti, S. Jeong, S. Passerini, *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) 9966-9973.
- [188] M. Shapouri Ghazvini, G. Pulletikurthi, A. Lahiri, F. Endres, *ChemElectroChem*, 3 (2016) 598-604.
- [189] Z. Liu, S. Zein El Abedin, F. Endres, *ChemPhysChem*, 16 (2015) 970-977.
- [190] K. T. Lee, J. C. Lytle, N. S. Ergang, S. M. Oh, A. Stein, *Adv. Funct. Mater.*, 15 (2005) 547-556.

- [191] F. Endres, *MRS Bull.*, 38 (2013) 567-571.
- [192] M. Grün, A. A. Kurganov, S. Schacht, F. Schüth, K. K. Unger, *J. Chromatogr. A*, 740 (1996) 1-9.
- [193] F. Svec, J. M. J. Frechet, *Anal. Chem.*, 64 (1992) 820-822.
- [194] C. M. A. Parlett, K. Wilson, A. F. Lee, *Chem. Soc. Rev.*, 42 (2013) 3876-3893.
- [195] J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, *Nature*, 404 (2000) 982-986.
- [196] W. W. Strong, *Ann. Phys.*, 353 (1915) 251-260.
- [197] S. Shanmugam, R. D. K. Misra, J. Hartmann, S. G. Jansto, *Mater. Sci. Eng. A*, 441 (2006) 215-229.
- [198] C. Klinkenberg, K. Hulka, W. Bleck, *Steel. Res. Int.*, 75 (2004) 744-752.
- [199] S. G. Huang, R. L. Liu, L. Li, O. Van der Biest, J. Vleugels, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 26 (2008) 389-395.
- [200] S. Shen, X. Xia, Y. Zhong, S. Deng, D. Xie, B. Liu, Y. Zhang, G. Pan, X. Wang, J. Tu, *Adv. Mater.*, 31 (2019) 1900009.

## 8 Abbildungsverzeichnis

Abb. 3.1.1: Zykelvoltammogramm von 1-Butyl-1-methylpiperidinium bis(trifluormethylsulfonyl)imid ([Pip <sub>1,4</sub> ]TFSI) auf Gold.....	9
Abb. 3.2.1: Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops mit STEM-Einheit. ....	11
Abb. 3.3.1: Bragg'sche Beugung an einer Netzebene. ....	12
Abb. 3.7.1 Teflon®-Zelle; a) Foto der Zelle und b) Schematischer Aufbau. ....	18
Abb. 3.7.2: Glaszelle: a) Foto der Zelle (Heizelement nicht im Bild) und b) Schematischer Aufbau.....	19
Abb. 4.1.1: Zykelvoltammogramme der reinen Ionischen Flüssigkeiten, a) [Py <sub>1,4</sub> ]FSI, b) [Py <sub>1,4</sub> ]TFSI und c) [Py <sub>1,4</sub> ]TfO auf Gold und Kupfer. ....	24
Abb. 4.1.2: Zykelvoltammogramme der drei verwendeten Silane in [Py <sub>1,4</sub> ]FSI mit einer Konzentration von 0,1 M auf Gold. ....	25
Abb. 4.1.3: Zykelvoltammogramme in [Py <sub>1,4</sub> ]TFSI mit verschiedenen Konzentrationen von a) Silan A, b) Silan B und c) Silan C auf Gold und Kupfer.....	26
Abb. 4.1.4: Zykelvoltammogramme in [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit verschiedenen Konzentrationen von a) Silan A, b) Silan B und c) Silan C auf Gold und Kupfer.....	27
Abb. 4.1.5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Abscheidung aus [Py <sub>1,4</sub> ]TFSI mit a) 0,1 M Silan A auf Au, b) auf Cu, c) 0,25 M Silan A auf Au und d) auf Cu. ....	29
Abb. 4.1.6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Abscheidung aus [Py <sub>1,4</sub> ]TFSI mit 0,25 M Silan B auf Au mit a) 21 µm x 16 µm und b) 2,1 µm x 1,6 µm. ....	31
Abb. 4.1.7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Abscheidung aus [Py <sub>1,4</sub> ]TFSI mit 0,25 M Silan C auf Au mit a) 21 µm x 16 µm und b) 0,53 µm x 0,4 µm. ....	32
Abb. 4.1.8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Abscheidung aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,05 M Silan A, a) auf Au für 16 h, b) auf Cu für 8 h, c) auf Cu für 20 h und d) auf Cu für 20 h, gemessen mit STEM. ....	34
Abb. 4.1.9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Abscheidung aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,1 M Silan A, a) auf Au für 2 h, b) auf Au für 16 h, c) auf Cu für 16 h bei 0,07 mA cm <sup>-2</sup> und d) auf Cu für 16 h bei 0,05 mA cm <sup>-2</sup> . ....	37
Abb. 4.1.10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Abscheidung aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,05 M Silan B a) auf Au für 3 h, b) auf Au für 16 h, auf Cu für 16 h bei 0,03 mA cm <sup>-2</sup> c) Randbereich und d) Zentrumsbereich.....	39



Abb. 4.1.11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Abscheidung aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,1 M Silan B, a) auf Au bei 0,07 mA cm <sup>-2</sup> für 3 h und b) auf Au bei 0,05 mA cm <sup>-2</sup> für 3 h.....	41
Abb. 4.1.12: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Abscheidung aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,05 M Silan C, a) auf Cu für 20 h bei 0,3 mA cm <sup>-2</sup> , b) auf Cu für 16 h bei 0,3 mA cm <sup>-2</sup> und aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,1 M Silan C, c) auf Au für 5 h bei -2,45 V und d) auf Au für 5 h bei 0,3 mA cm <sup>-2</sup> . ....	44
Abb. 4.1.13: XPS-Übersichtsspektren einer Schicht aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,05 M Silan A auf Cu, hergestellt über 0,03 mA cm <sup>-2</sup> für 20 h.....	47
Abb. 4.1.14: XPS-Detailspektren einer Schicht aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,05 M Silan A auf Cu, hergestellt über 0,03 mA cm <sup>-2</sup> für 20 h, a) Si2p, b) C1s und c) N1s. ....	48
Abb. 4.1.15: XPS-Übersichtsspektren von verschiedenen Schichten, hergestellt aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,05 M Silan B über -2,0 V für 5 h (rote Kurve), aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,1 M Silan B in, hergestellt über 0,33 mA cm <sup>-2</sup> für 5 h (grüne Kurve) und -2,0 V für 5 h (blaue Kurve) auf Au. ....	49
Abb. 4.1.16: XPS-Detailspektren von verschiedenen Schichten, hergestellt aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,05 M Silan B über -2,0 V für 5 h (rote Kurve), aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,1 M Silan B in, hergestellt über 0,33 mA cm <sup>-2</sup> für 5 h (grüne Kurve) und -2,0 V für 5 h (blaue Kurve) auf Au, a) Si2p und b) C1s. ....	50
Abb. 4.1.17: Kraft-Abstandskurven der reinen Ionischen Flüssigkeit [Py <sub>1,4</sub> ]TfO auf Gold(111) bei a) -0,2 V (OCP), b) -0,5 V, c) -1,0 V, d) -1,5 V und e) -2,0 V.....	52
Abb. 4.1.18: Kraft-Abstandskurven von [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,05 M Silan A auf Gold(111) bei a) -0,3 V (OCP), b) -0,5 V, c) -1,0 V und d) -1,5 V. ....	53
Abb. 4.1.19: Kraft-Abstandskurven von [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,05 M Silan B auf Gold(111) bei a) -0,5 V (OCP), b) -1,0 V, c) -1,5 V und d) -2,0 V. ....	55
Abb. 4.2.1: Zyklovoltammogramme von a) reiner IL [Py <sub>1,4</sub> ]TfO und b) [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,25 M NbF <sub>5</sub> auf Kupfer.....	59
Abb. 4.2.2: Zyklovoltammogramme von [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit verschiedenen LiTfO-Konzentrationen bei a) Raumtemperatur, b) 100 °C und c) 150 °C auf Kupfer.....	61
Abb. 4.2.3: Zyklovoltammogramme von [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,25 M NbF <sub>5</sub> und verschiedenen LiTfO-Konzentrationen bei a) Raumtemperatur, b) 100 °C und c) 150 °C auf Kupfer. ....	62

Abb. 4.2.4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Abscheidung aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,25 M NbF <sub>5</sub> bei -2,3 V für 2 h, bei a) 100 °C und b) 150 °C auf Kupfer.....	64
Abb. 4.2.5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Abscheidung aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,25 M NbF <sub>5</sub> und 0,25 M LiTfO auf Kupfer a) bei 100 °C und -1,85 V für 2 h, b) bei 150 °C und -1,9 V für 2 h sowie c) und d) bei 150 °C und -2,3 V für 2 h. ....	66
Abb. 4.2.6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Abscheidung aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,25 M NbF <sub>5</sub> und 0,5 M LiTfO bei a) 100 °C und -2,15 V für 20 h, b) 150 °C und -2,1 V für 20 h, c) 150 °C und -1,85 V für 20 h mit Nb als GE auf Kupfer und d) Nb-Blech (GE) nach der Abscheidung, eingefügt: Aufnahme des Bleches vor dem Experiment. ...	69
Abb. 4.2.7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Abscheidung aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,25 M NbF <sub>5</sub> und 0,75 M LiTfO auf Kupfer bei a) 100 °C und -2,2 V für 1 h, b) 150 °C und -1,55 V für 1 h, c) 150 °C und -2,25 V für 20 h und d) 150 °C und -2,0 V für 20 h...71	71
Abb. 4.2.8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Abscheidung aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,25 M NbF <sub>5</sub> und 1 M LiTfO bei a) 100 °C und -2,15 V für 20 h, b) 100 °C und -2,25 V für 20 h, und 150 °C und -2,15 V für 20 h bei c) 21 µm x 16 µm und d) 5,3 µm x 4 µm auf Kupfer.....	75
Abb. 4.2.9: Röntgendiffraktogramme einer Abscheidung aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,25 M NbF <sub>5</sub> und 0,5 M LiTfO auf Kupfer bei 150 °C mit Platin (rote Kurve) und Niob (grüne Kurve) als Gegenelektroden.....	78
Abb. 4.2.10: Röntgendiffraktogramme einer Abscheidung aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,25 M NbF <sub>5</sub> und 0,75 M LiTfO auf Kupfer bei 150 °C bei -2,0 V (rote Kurve) und -2,25 V (grüne Kurve). 80	80
Abb. 4.2.11: Röntgendiffraktogramme einer Abscheidung aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,25 M NbF <sub>5</sub> und 1 M LiTfO auf Kupfer bei 100 °C (grüne Kurve) und 150 °C (rote Kurve).....	80
Abb. 4.2.12: XPS-Übersichtsspektren einer Schicht aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,25 M NbF <sub>5</sub> und 0,75 M LiTfO, hergestellt über -1,85 V für 20 h bei 150 °C auf Kupfer. ....	82
Abb. 4.2.13: XPS-Detailspektren einer Schicht aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,25 M NbF <sub>5</sub> und 0,75 M LiTfO, hergestellt über -1,85 V für 20 h bei 150 °C auf Kupfer, a) Nb3d, b) C1s, c) L1s und d) F1s. ....	83
Abb. 4.2.14: Kraft-Abstandskurven von [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,25 M NbF <sub>5</sub> auf Gold(111) bei a) -0,5 V, b) -1,0 V und c) -1,5 V; [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,25 M LiTfO bei d) -0,5 V, e) -1,0 V und f) -1,5 V und von [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,25 M NbF <sub>5</sub> und 0,25 M LiTfO bei g) -0,5 V, h) -1,0 V und i) -1,5 V.....	86

- Abb. 4.2.15: Kraft-Abstandskurven von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,75 M  $\text{LiTfO}$  auf  $\text{Gold}(111)$  bei a) - 0,5 V, b) -1,0 V und c) -1,5 V;  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,25 M  $\text{NbF}_5$  und 0,75 M  $\text{LiTfO}$  in bei d) - 0,5 V, e) -1,0 V und f) -1,5 V.....89
- Abb. 4.2.16: Raman-Übersichtsspektren für a) reine IL  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  sowie  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit  $\text{NbF}_5$ - und  $\text{LiTfO}$ -Konzentrationen von jeweils 0,25 M und b)  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,25 M  $\text{NbF}_5$  mit verschiedene  $\text{LiTfO}$ -Konzentrationen von 0,25 bis 1 M. ....91
- Abb. 4.2.17: Raman-Detailspektren im Bereich von 775 bis 745  $\text{cm}^{-1}$  für a) reine IL  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  sowie  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit  $\text{NbF}_5$ - und  $\text{LiTfO}$ -Konzentrationen von jeweils 0,25 M und b)  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit 0,25 M  $\text{NbF}_5$  und verschiedene  $\text{LiTfO}$ -Konzentrationen von 0,25 bis 1 M. ....92
- Abb. 4.2.18: Raman-Detailspektren im Bereich von 775 bis 745  $\text{cm}^{-1}$ , mit kumulativem Fit und der Koordinierung des  $\text{TfO}^-$  Anions von  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  mit  $\text{NbF}_5$  und  $\text{LiTfO}$ , für 0,25 M  $\text{NbF}_5$  mit a) 0,25 M  $\text{LiTfO}$  bzw. b) 1 M  $\text{LiTfO}$ . ....93

## 9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.8-1: Daten der verwendeten Elektrodenmaterialien.....	20
Tabelle 3.8-2: Daten der verwendeten Lösungsmittel. ....	20
Tabelle 3.8-3: Daten der verwendeten Ionischen Flüssigkeiten. ....	21
Tabelle 3.8-4: Daten der verwendeten Aminoorganosilane. ....	22
Tabelle 4.1-1: EDX-Analyse der Abscheidungen aus [Py <sub>1,4</sub> ]TFSI mit Silan A (Abb. 4.1.5) in Atom-%. ....	30
Tabelle 4.1-2: EDX-Analyse der Abscheidungen aus [Py <sub>1,4</sub> ]TFSI mit Silan B (Abb. 4.1.6) und C (Abb. 4.1.7) in Atom-%.....	33
Tabelle 4.1-3: EDX-Analyse der Abscheidungen aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,05 M Silan A (Abb. 4.1.8) in Atom-%. ....	35
Tabelle 4.1-4: EDX-Analyse der Abscheidungen aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,1 M Silan A (Abb. 4.1.9) in Atom-%.....	38
Tabelle 4.1-5: EDX-Analyse der Abscheidungen aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,05 M Silan B (Abb. 4.1.10) in Atom-%. ....	40
Tabelle 4.1-6: EDX-Analyse der Abscheidungen aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,1 M Silan B (Abb. 4.1.11) auf Gold in Atom-%. ....	42
Tabelle 4.1-7: EDX-Analyse der Abscheidungen aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit Silan C (Abb. 4.1.12) in Atom-%. ....	45
Tabelle 4.2-1: EDX-Analyse der Abscheidungen aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,25 M NbF <sub>5</sub> bei verschiedenen Temperaturen (Abb. 4.2.4) in Atom-%. ....	64
Tabelle 4.2-2: EDX-Analyse der Abscheidungen aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,25 M NbF <sub>5</sub> und 0,25 M LiTfO bei verschiedenen Temperaturen (Abb. 4.2.5) in Atom-%.....	67
Tabelle 4.2-3: EDX-Analyse der Abscheidungen aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,25 M NbF <sub>5</sub> und 0,5 M LiTfO bei verschiedenen Temperaturen (Abb. 4.2.6) in Atom-%.....	70
Tabelle 4.2-4: EDX-Analyse der Abscheidungen aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,25 M NbF <sub>5</sub> und 0,75 M LiTfO bei verschiedenen Temperaturen (Abb. 4.2.7) in Atom-%.....	72
Tabelle 4.2-5: EDX-Analyse der Abscheidungen aus [Py <sub>1,4</sub> ]TfO mit 0,25 M NbF <sub>5</sub> und 1 M LiTfO bei verschiedenen Temperaturen (Abb. 4.2.8) in Atom-%.....	76

Tabelle 4.2-6: Koordinationszahlen des TfO <sup>-</sup> Anions für verschiedene LiTfO Konzentrationen in [Py <sub>1,4</sub> ]TfO. ....	94
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

## 10 Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Zeichen	Erklärung	Einheit
[Im]	Imidazolium	-
$[\text{Li}(\text{TfO})_{1+\text{N}}]^{N-}$	Lithiumtriflat, koordiniert mit $\text{TfO}^-$ Anionen	-
$[\text{NbF}_5(\text{TfO})_N]^{N-}$	Niob(V)-fluorid, koordiniert mit $\text{TfO}^-$ Anionen	-
[Pip]	Piperidinium	-
$[\text{Pip}_{1,4}]^+$	1-Butyl-1-methylpiperidinium	-
[Py]	Pyrrolidinium	-
$[\text{Py}_{1,3}]^+$	1-Methyl-1-propylpyrrolidinium	-
$[\text{Py}_{1,4}]^+$	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium	-
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius	-
$\mu\text{L}$	Mikroliter	-
$\mu\text{m}$	Mikrometer	-
a. u.	Willkürliche Einheiten (engl. <i>arbitrary units</i> )	-
AE	Arbeitselektrode	-
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. <i>atomic force microscopy</i> )	-
$A_{\text{frei}}$	Raman-Integralintensität / Peakfläche der „freien“ Ionen	-
Akku	Akkumulator	-
$A_{\text{koordiniert}}$	Raman-Integralintensität / Peakfläche der koordinierten Ionen	-
Al	Aluminium	-
$\text{AlCl}_3$	Aluminiumchlorid	-
ALD	Atomlagenabscheidung (engl. <i>atomic layer deposition</i> )	-
Atom-%	Atomprozent	-
Au	Gold	-

C	Kohlenstoff	-
CHA	Energiehalbkugelanalysator (engl. <i>concentric hemispherical analyzer</i> )	-
$c_{\text{IL}}$	Molare Konzentration der Ionischen Flüssigkeit	$\text{mol L}^{-1}$
Cl	Chlor	-
$c_{\text{Spezies}}$	Molare Konzentration der Spezies	$\text{mol L}^{-1}$
Cu	Kupfer	-
CV	Zyklische Voltammetrie (engl. <i>cyclic voltammetry</i> )	-
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (engl. <i>chemical vapor deposition</i> )	-
DCM	Dichlormethan	-
$d_{\text{hkl}}$	Netzebenenabstand	nm
E	(Elektroden-)potential	V
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> )	-
eV	Elektronenvolt	-
F	Fluor	-
FAP	Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat	-
Fe	Eisen	-
FSI	Bis(fluorsulfonyl)imid	-
FT	Fourier transformiert	-
GE	Gegenelektrode	-
Gew.-%	Gewichtsprozent	-
H	Wasserstoff	-
H <sub>2</sub> O	Wasser	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Wasserstoffperoxid	-
HOPG	Hochorientierter pyrolytischer Graphit (engl. <i>highly ordered pyrolytic graphite</i> )	-

ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>	-
IL	Ionische Flüssigkeit (engl. <i>ionic liquid</i> )	-
IR	Infrarot	-
j	Stromdichte	$\text{mA cm}^{-1}$
K	Kelvin	-
k. A.	Keine Angabe	-
$\text{K}_2\text{NbF}_7$	Kaliumheptafluoroniobat	-
$\text{K}_2\text{TaF}_7$	Kaliumheptafluorotantalat	-
KF	Kaliumfluorid	-
Li	Lithium	-
LiF	Lithiumfluorid	-
LiTfO	Lithiumtriflat	-
LiTFSI	Lithium bis(trifluormethylsulfonyl)imid	-
M	a) Molar ( $\text{mol L}^{-1}$ ) b) Molare Masse	a) – b) $\text{g mol}^{-1}$
mA	Milliampere	-
mbar	Millibar	-
MBE	Molekularstrahlepitaxie (engl. <i>molecular beam epitaxy</i> )	-
Mg	Magnesium	-
Mio.	Millionen	-
mmol	Millimol	-
Mn	Mangan	-
mol	Mol	-
mPa	Millipascal	-
mV	Millivolt	-
n	Ordnung der Interferenz	-
N	a) Anzahl der Atome im Molekül bei IR-Spektroskopie	-



	b) Koordinationszahl bei der Berechnung aus Raman-Spektroskopie	
	c) Stickstoff	
NaCl	Natriumchlorid	-
NaF	Natriumfluorid	-
Nb	Niob	-
NbC	Niobcarbid	-
NbCl <sub>x</sub>	Niobchlorid	-
NbF <sub>x</sub>	Niobfluorid	-
NbO <sub>x</sub>	Nioboxid	-
NHE	Normalwasserstoffelektrode (engl. <i>normal hydrogen electrode</i> )	-
O	Sauerstoff	-
OCP	Ruhepotential (engl. <i>open circuit potential</i> )	V
PE	Primärelektronenstrahl	-
PECVD	Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (engl. <i>plasma-enhanced chemical vapor deposition</i> )	-
ppb	Teile pro Milliarde (engl. <i>parts per billion</i> )	-
ppm	Teile pro Millionen (engl. <i>parts per million</i> )	-
Pt	Platin	-
QRE	Quasireferenzelektrode	-
RE	Referenzelektrode	-
REM	(REM, engl. <i>scanning electron microscopy</i> , SEM)	-
RTIL	Raumtemperatur Ionische Flüssigkeit (engl. <i>room temperature ionic liquids</i> )	-
S	Schwefel	-
SEI	Festkörper-Elektrolyt-Grenzfläche (engl. <i>solid electrolyte interface</i> )	-

Si	Silizium	-
SiCl <sub>4</sub>	Siliziumtetrachlorid	-
Silan A	Tetrakis(n-propylamino)silan	-
Silan B	Tetrakis(dimethylamino)silan	-
Silan C	Tetrakis(ethylmethylamino)silan	-
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie (engl. <i>scanning transmission electron microscopy</i> )	-
STM	Rastertunnelmikroskopie (engl. <i>scanning tunneling microscopy</i> )	-
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie ( <i>transmission electron microscopy</i> )	-
TfO <sup>-</sup>	Trifluormethansulfonat	-
TFSI <sup>-</sup>	Bis(trifluormethylsulfonyl)imid	-
UHV	Ultrahochvakuum	-
V	Volt	-
v	Scanrate	mV s <sup>-1</sup>
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> )	-
XRD	Röntgenbeugung (engl. <i>X-ray diffraction</i> )	-
Z	Anzahl der Bewegungsfreiheitsgrade	-
δ <sub>as</sub>	Asymmetrische Deformationsschwingung	-
δ <sub>s</sub>	Symmetrische Deformationsschwingung	-
Θ <sub>hkl</sub>	Glanzwinkel	°
λ	Wellenlänge	nm
v <sub>as</sub>	Asymmetrische Streckschwingung	-
v <sub>s</sub>	Symmetrische Streckschwingung	-
ρ	Dichte	g L <sup>-1</sup>

# I. Anhang

## (I) Probentransfersystem

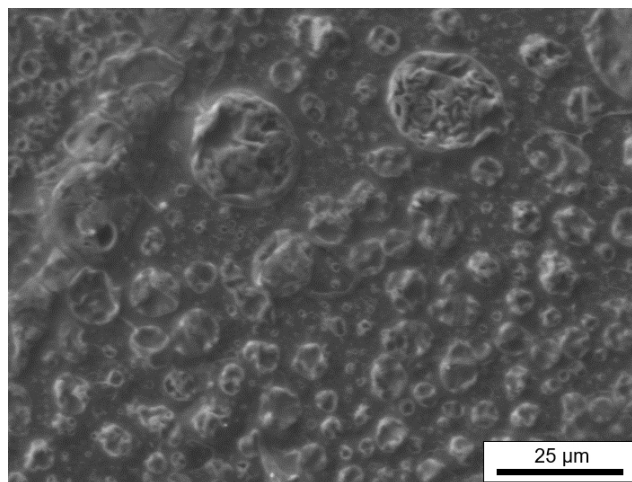
Für den Transfer der luftempfindlichen Silanproben wurde ein Transfersystem gebaut. Dieses verfügt über einen Metallteller, auf dem ein leitender Klebstoff auf Kohlenstoffbasis befestigt ist, auf dem die Probe befestigt wird, um für weiterführende Messungen eine Leitfähigkeit zu gewährleisten. Dieser Teller wird mit einer Dichtung versehen und anschließend über einen Spannring mit einem Deckel versehen. Diese Vorrichtung ist in der Lage, die Argonatmosphäre für einige Zeit zu halten, um so eine vorzeitige Oxidation der Probe zu vermindern.



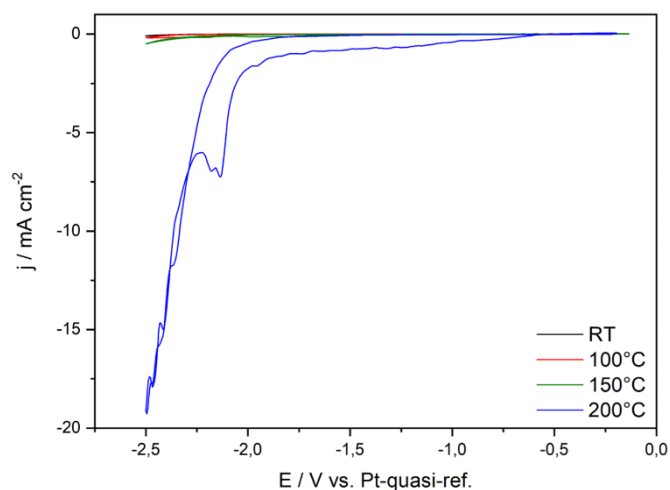
**Probentransfersystem zur Minimierung der Probenoxidation.**

## (II) Untersuchungen zu Aminoorganosilanen auf HOPG

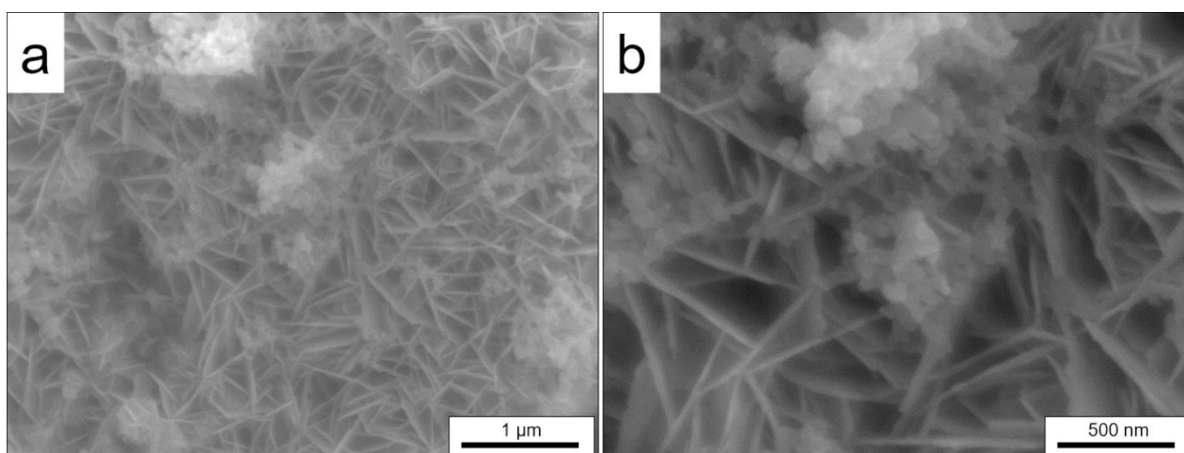
Die spinodale Entmischung des Elektrolyten bestehend aus  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  und Silan A muss hinsichtlich der Legierungsbildung mit dem Substrat überprüft werden. Daher wird HOPG als Arbeitselektrode eingesetzt und eine Abscheidung bei ähnlicher Stromdichte wie auf dem Kupfersubstrat für 8 h angelegt. Die erhaltenden Schichten weisen starke Ähnlichkeit zu denen auf Kupfer auf weshalb eine Entmischung aufgrund von Legierungsbildung ausgeschlossen werden kann [129].



**Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des HOPG nach der Abscheidung aus 0,05 M Silan A und  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfO}$  bei  $0,03 \text{ mA cm}^{-2}$  für 8h [129].**

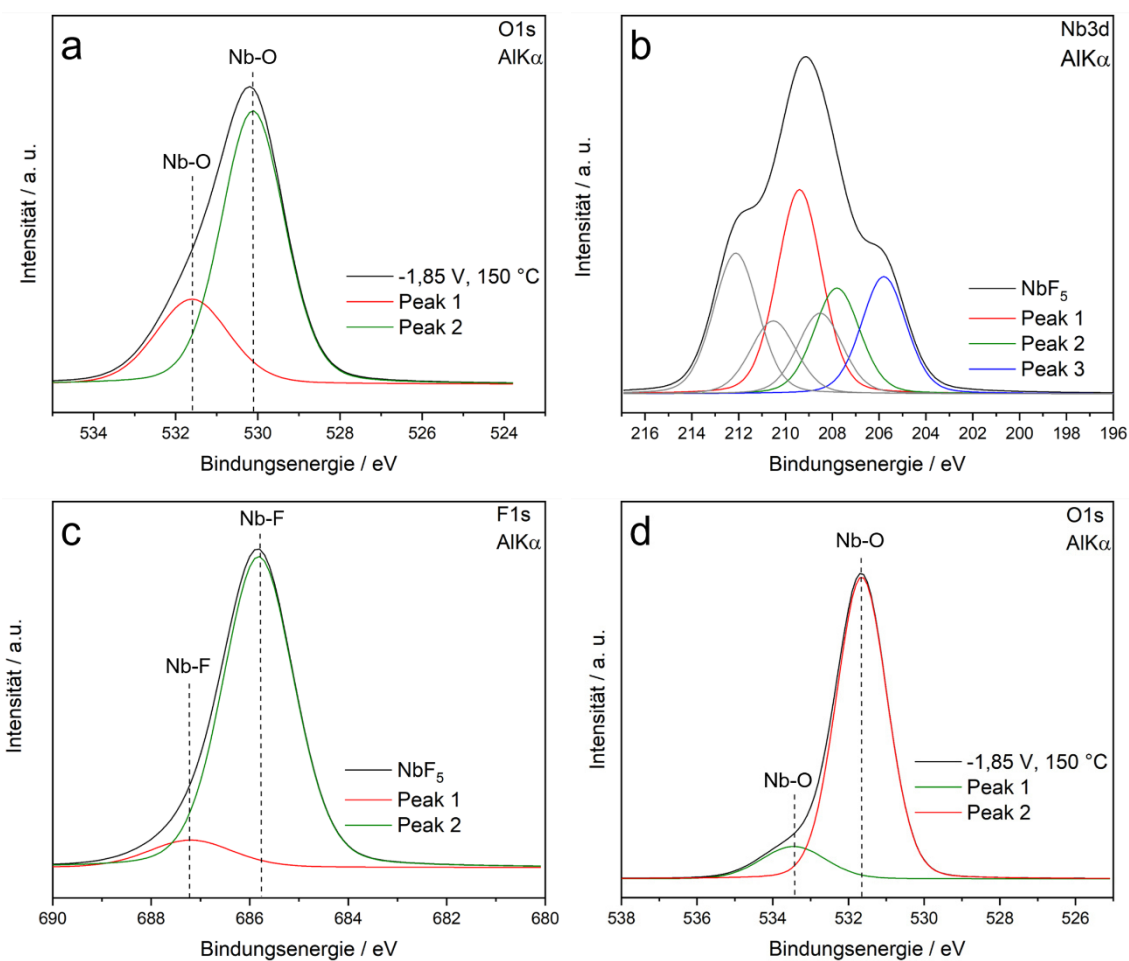
**(III) Messungen mit [Py<sub>1,4</sub>]TfO bei 200 °C****Zyklovoltammogramm von [Py<sub>1,4</sub>]TfO in der Glaszelle auf Kupfer.**

Nachdem ein Zyklus auf Kupfer gemessen wurde, war eine dunkelbraune Schicht auf dem Substrat zu erkennen, welche auf die Zersetzung des Elektrolyten zurückzuführen ist. Die Probe wurde mittels REM untersucht.



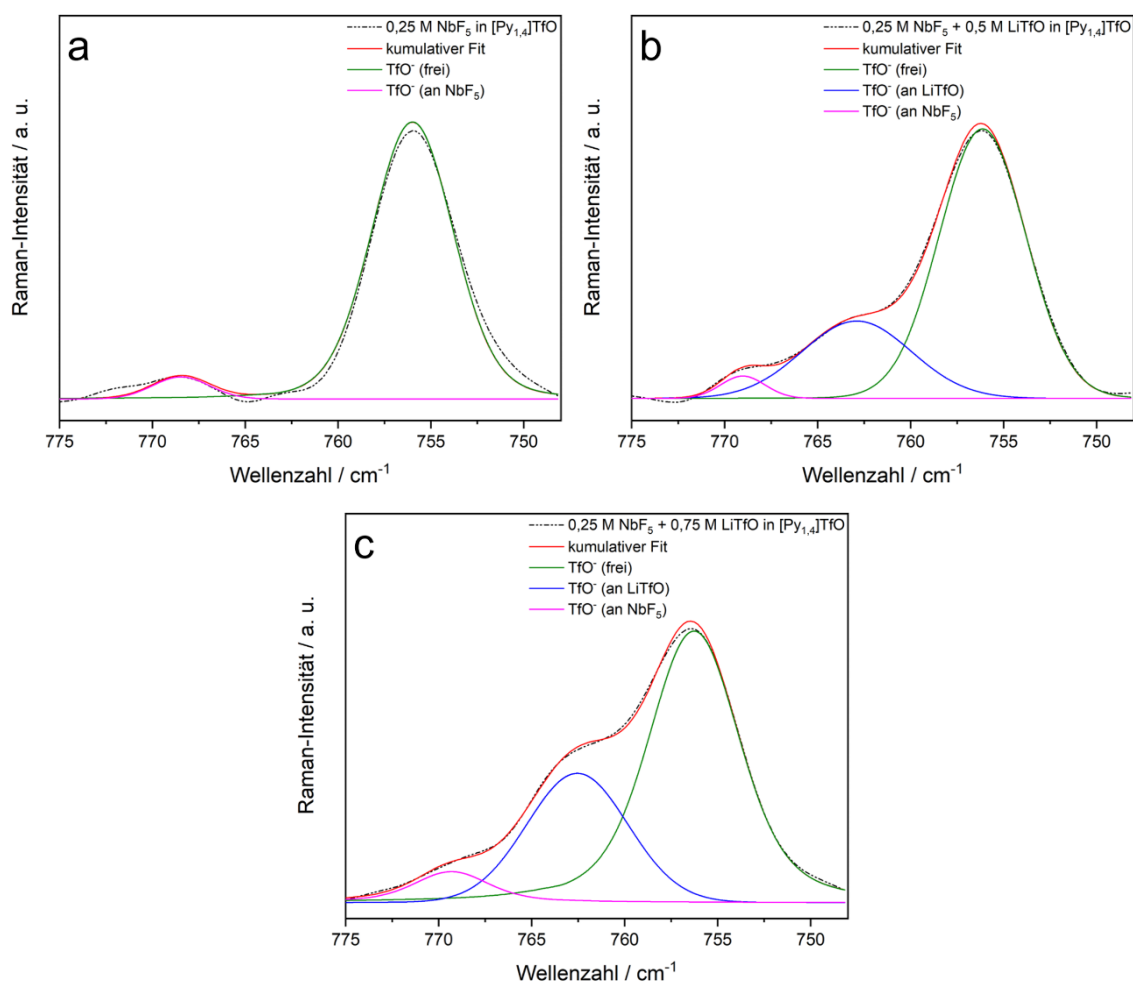
**Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Kupfersubstrates nach der Messung eines Zyklovoltammogramms von [Py<sub>1,4</sub>]TfO bei 200 °C.**

## (IV) XPS-Detailspektren zu Nlob



XPS-Detailspektren einer Schicht aus 0,25 M NbF<sub>5</sub> und 0,75 M LiTfO in [Py<sub>1,4</sub>]TfO, hergestellt über -1,85 V für 20 h bei 150 °C auf Kupfer, a) O1s sowie XPS-Detailsspektren von NbF<sub>5</sub> nach *Sputtern*, b) Nb3d, c) F1s und d) O1s.

## (V) Raman-Detailspektren zu Niob



Raman-Detailspektren im Bereich von 775 bis 745 cm<sup>-1</sup>, mit kumulativem Fit und der Koordinierung des TfO<sup>-</sup> Anions mit NbF<sub>5</sub> und LiTfO, für 0,25 M NbF<sub>5</sub> in [Py<sub>1,4</sub>]TfO, a) ohne LiTfO, b) mit 0,5 M LiTfO und c) mit 0,75 M LiTfO.

## II. Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle den Menschen danken, die ihren Teil dazu beigetragen haben, dass diese Dissertation erst möglich geworden ist. Zunächst möchte ich Prof. Endres danken, der einen entscheidenden Einfluss auf meinen Werdegang hatte und mir stetig Vertrauen entgegengebracht hat.

Mein Dank gilt auch Dr. Abhishek Lahiri und Dr. Giridhar Pulletikurthi für den wissenschaftlichen Austausch bei verschiedenen Problemen während der Promotionsphase. Für die REM-Messungen bedanke ich mich bei Silvia Löffelholz, für die XPS-Messungen bei Dr. Andriy Borodin, bei Dr. Timo Carstens für die AFM-Messungen, bei Dr. Giridhar Pulletikurthi für die XRD-Messungen und bei Alexander Gödde für die Raman-Messungen. Auch gilt mein Dank Christian Westermann und Inga Brockmann, die als Abschlussarbeiter und Hiwis unterstützende Arbeiten zu dieser Dissertation geleistet haben. Aus dem Arbeitskreis des IEC möchte ich vor allem Barbara Holly, unter anderem für das Trocknen der ionischen Flüssigkeiten sowie Jessica Frömmel und Dennis Bergmann für die technische und verwaltungstechnische Hilfe, aber vor allem für das stets positive Arbeitsklima danken. Ein besonderer Dank gilt Dr. Oliver Höfft für den wissenschaftlichen Austausch und die Unterstützung bei den Korrekturen. Auch Dr. Alexandra Prowald möchte ich für die Hilfe bei Korrekturen dieser Arbeit danken. Janine Zahlbach möchte ich danken, dass sie als Bürokollegin für fachlichen und privaten Austausch zur Verfügung stand. Bei Dr. Natalia Borisenko möchte ich mich an dieser Stelle bedanken, da sie als Betreuerin meiner Bachelorarbeit mein Interesse an diesem Fachgebiet geweckt hat. Des Weiteren bedanke ich mich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die gemeinsame Zeit.

Das Erreichen aller Ziele wäre ohne die Unterstützung und den Zuspruch der eigenen Familie niemals möglich gewesen. Daher möchte ich mich ausdrücklich und herzlich bei meinen Eltern, Großeltern und allen Familienmitgliedern bedanken, die während des gesamten Studiums und der Promotion an meiner Seite gestanden haben. Zusätzlich möchte ich mich auch bei meinen Freunden bedanken, die dazu beigetragen haben, dass ich auch in schwierigen Phasen den Kopf frei bekommen konnte.